

Житомирський державний педагогічний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

УДК 621.794.4: 546.681/682'19/86

КУСЯК НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

**ВЗАЄМОДІЯ InAs, InSb ТА GaAs З БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ
ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Томашик Василь Миколайович
доктор хімічних наук, професор

Житомир 2002

ЗМІСТ

	Стр.
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	13
1.1. Взаємодія напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ з бромвмісними та бромвиділяючими розчинами	13
1.2. Хімічна взаємодія халькогенідів металів ІІВ підгрупи з розчинами, що містять бром	33
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	47
2.1. Механічна обробка поверхні напівпровідників перед хімічним травленням	47
2.2. Дослідження кінетики розчинення напівпровідників	49
2.3. Оптимізація складу травника за допомогою математичного планування експерименту	55
2.4. Мікроструктурні дослідження	62
2.5. Профілометрія поверхні напівпровідників	62
2.6. Вихідні матеріали	63
РОЗДІЛ 3. КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ InAs, GaAs ТА InSb В РОЗЧИНАХ СИСТЕМ $HNO_3 - HBr$ – РОЗЧИННИК	64
3.1. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $HNO_3 - HBr$ – диметилформамід	64
3.1.1. Взаємодія арсеніду індію з розчинами системи $HNO_3 - HBr$ – диметилформамід	64
3.1.2. Хімічне травлення InSb в розчинах системи $HNO_3 - HBr$ – ДМФА	68
3.1.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи HNO_3-HBr – ДМФА	70
3.2. Хімічна взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $HNO_3 - HBr$ – лактатна кислота	74

3.2.1.	Дослідження взаємодії InAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	74
3.2.2.	Розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	79
3.2.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	84
3.3.	Дослідження хімічної взаємодії InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr}$ – етиленгліколь	88
3.3.1.	Хімічне травлення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи HNO_3 -HBr-етиленгліколь	88
3.3.2.	Розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$	93
3.3.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$	95
	Висновки до розділу 3	99
РОЗДІЛ 4.	РІДКОФАЗНЕ ТРАВЛЕННЯ InAs, GaAs та InSb В БРОМВИДІЛЯЮЧИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ	100
4.1.	Хімічне травлення InAs, GaAs та InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$	100
4.2.	Взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} -$ оксалатна кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)	104
4.2.1.	Взаємодія нелегованого і легованого InAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	104
4.2.2.	Хімічне розчинення InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	109
4.2.3.	Дослідження взаємодії GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	112
4.3.	Дослідження взаємодії InAs, InSb, та GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} -$ цитратна кислота	114
4.3.1.	Хімічне травлення нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} -$ цитратна кислота	114
4.3.2.	Взаємодія InSb з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	119
4.3.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	122

4.4.	Дослідження впливу етиленгліколю на процес розчинення InAs, InSb та GaAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{цитратна кислота}$	125
4.4.1.	Взаємодія нелегованого та легованого оловом InAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$	126
4.4.2.	Взаємодія InSb з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$	129
4.4.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$	132
4.5.	Рідкофазне травлення InAs, InSb та GaAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{лактатна кислота}$	135
4.5.2.	Дослідження процесу розчинення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	135
4.5.2.	Взаємодія InSb з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	140
4.5.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	143
	Висновки до розділу 4	145

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ InAs ТА InSb З РОЗЧИНАМИ СИСТЕМ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{РОЗЧИННИК}$

5.1.	Хімічне травлення InAs та InSb розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ацетатна кислота}$	147
5.1.1.	Розчинення InAs в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$	148
5.1.2.	Взаємодія InSb з розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$	150
5.2.	Взаємодія InAs та InSb з розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕДТА}$	154
5.2.1.	Хімічне розчинення InAs в розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕДТА}$	154
5.2.2.	Травлення InSb в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕДТА}$	157
5.3.	Хімічне травлення InAs та InSb в розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	160
5.3.1.	Взаємодія InAs з розчинами системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	160
5.3.2.	Хімічне травлення InSb в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} -$	

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	164
5.4. Дослідження взаємодії InAs та InSb з розчинами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – HCl	166
5.4.1. Взаємодія InAs з розчинами системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – HCl	167
5.4.2. Хімічна взаємодія InSb з розчинами системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – HCl	170
Висновки до розділу 5	173
РОЗДІЛ 6. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	174
6.1. Особливості розчинення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в бромвиділяючих розчинах систем HBr – окисник - розчинник	174
6.2. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного розчинення InAs, InSb та GaAs	182
6.3. Оптимізація складів бромвиділяючих травильних композицій для обробки поверхні нелегованого та легovanого InAs, InSb та GaAs	187
Висновки до розділу 6	193
ВИСНОВКИ	195
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	197

ВСТУП

Актуальність теми. Хімічна обробка поверхні монокристалів та плівок напівпровідникових матеріалів є невід’ємною частиною технології виробництва робочих елементів різноманітних напівпровідникових приладів, при цьому забезпечується надійність і відтворюваність результатів при низьких затратах. Хімічне травлення використовується для відповідної підготовки поверхні підкладок, видалення *p*- або *n*-шарів, створення мезаструктур і канавок на пластинах і багат шарових структурах, для витравлювання вікон з заданим нахилом стінок в шарах напівпровідників та діелектриків, а також для оцінки дефектів (виявлення характеру та густини розподілу дислокацій, домішок, *p-n*-переходів та ін.). За даними статистичного аналізу типів відмов напівпровідникових приладів майже 40% з них пов’язано зі способами обробки та підготовки поверхні, а біля 60% – з дефектами границь розподілу фіз. Отже, одержання високоякісної поверхні напівпровідникових підкладок, максимально досконалих за структурою, геометрією і однорідних за хімічною природою та чистотою є однією з найбільш актуальних проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства.

Для вирішення вказаних проблем, як на окремих етапах технологічного процесу виробництва матеріалів і структур, так і для дослідження реальної поверхні і структури напівпровідників, потрібно застосовувати відповідні травильні композиції, які забезпечують вирівнювання шорсткості поверхні та високу структурну досконалість зразків. Хімічне травлення напівпровідників є відносно простим процесом для практичної реалізації, однак з метою одержання високоякісної, бездефектної поверхні підкладок необхідно проведення чітко керованих процесів хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування. Це в свою чергу потребує знань фізико-хімічних закономірностей, які визначають кінетику процесу розчинення напівпровідникових матеріалів в різноманітних активних середовищах. Важливо також знати роль і вплив основних компонентів

травильної композиції, їх взаємодії, участі у формуванні складу та властивостей поверхні напівпровідника, зокрема, границі розподілу фаз, а також ролі і впливу гідродинамічних умов.

Хімічне розчинення напівпровідників базується на взаємодії структурних складових або ділянок кристалів з компонентами травильної суміші і визначається термодинамічними константами матеріалу, кристалографічною орієнтацією поверхні, процесами переносу. На швидкість травлення впливають як внутрішні, так і зовнішні фактори. Внутрішні фактори пов'язані з природою, типом зв'язку, хімічними елементами, як складовими частинами кристалу, з наявністю та хімічною природою домішок, що входять в кристалічну ґратку, з кристалографічною орієнтацією поверхні, а також з тріщинами та дефектами ґратки. Зовнішніми факторами є природа розчинника, його температура, перемішування, а також добавки в розчинник різних домішок. Тому знання кінетичних закономірностей та механізму розчинення напівпровідника є важливою умовою і критерієм вибору відповідних складів травильних композицій для полірування, анізотропного або селективного травлення та хімічної різки. Ефективність ряду травників дозволяє застосовувати їх на різних етапах виготовлення підкладок, однак для цієї мети необхідно розробляти травники з відповідною швидкістю знімання матеріалу, нерівністю поверхні та іншими параметрами. В зв'язку з цим продовжується пошук оптимальних складів травників як для хімічного полірування, так і для хімічної різки монокристалів. Якщо для хімічної різки необхідні травники, які характеризуються великими швидкостями розчинення напівпровідникових матеріалів, то для хімічного полірування в першу чергу необхідні розчини, що володіють невисокими швидкостями травлення. Проте використання таких травників, вдосконалення технології обробки поверхні, а також вивчення механізму та кінетики розчинення напівпровідників стримується недостатньою кількістю систематичних і комплексних робіт в цій області.

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$ найчастіше використовуються бромвмісні суміші, серед яких найбільш поширені

розчини бром у метанолі. Висока якість поверхні оброблених таким травником матеріалів дає можливість вважати його одним з найбільш універсальних, однак значна токсичність його компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних бромвмісних та бромвиділяючих травильних композицій.

Напівпровідники типу $A^{III}B^V$ є одними з матеріалів, що найбільш використовуються при виробництві різноманітних приладів сучасної напівпровідникової електроніки. Зокрема, GaAs, InAs та InSb широко застосовуються для виготовлення лазерів, інтегральних мікросхем, фотоприймачів для ІЧ-області спектра, лавинних фотодіодів, пристроїв з переносом заряду та багатьох інших. Особливий інтерес представляють леговані напівпровідникові матеріали, оскільки легування дає можливість в значній мірі керувати властивостями напівпровідника, в той час як вплив легування на хімічне розчинення напівпровідників в різних активних середовищах в науковій літературі не висвітлений.

До постановки даного дослідження питання хімічного розчинення InAs, InSb та GaAs носили переважно емпіричний характер, не враховувався зв'язок кінетики розчинення з механізмом полірування та вибором поліруючих травників, не були досліджені також гідродинамічні умови проведення процесів, не враховувались особливості хімічної взаємодії вказаних напівпровідників із складовими частинами травильної суміші. Відсутніми були також відомості щодо процесів розчинення легованих матеріалів.

Попередні експерименти показали перспективність використання для різних етапів обробки InAs, InSb та GaAs бромвиділяючих розчинів на основі нітратної кислоти, а також на основі гідроген пероксиду і калій дихромату, які володіють невисокою швидкістю травлення. Тому необхідно було більш детально вивчити процеси хімічної взаємодії цих матеріалів з травильними композиціями $HBr - HNO_3(H_2O_2, K_2Cr_2O_7)$ – розчинник.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано згідно з тематикою та планами наукових досліджень Інституту фізики

напівпровідників НАН України, зокрема за держбюджетними темами: “Розробка фізико-хімічних основ технології створення та функціональної діагностики кристалів і структур (приладів) для реєстрації та перетворення енергії інфрачервоного випромінювання на базі напівпровідникових сполук і вузькощілинних твердих розчинів” (1995-1999 рр, № держреєстрації 0195U010992) та “Фізико-технологічні дослідження напівпровідникових систем інфрачервоної мікрофотоелектроніки”(2000-2002 рр., № держреєстрації 0100U000118), одним з виконавців якої була автор дисертаційної роботи.

Метою дисертаційної роботи є встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії нелегованого та легованого оловом InAs, InSb та GaAs з розчинами систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник, побудова відповідних діаграм Гіббса, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідника, дослідження кінетики та визначення механізму розчинення, оптимізація складів поліруючих травильних композицій, створення методик та вибір режимів обробки їх поверхонь розробленими травильними композиціями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв’язати наступні **задачі**:

– дослідити кінетику (концентраційні і температурні залежності швидкості розчинення) та закономірності фізико-хімічної взаємодії нелегованого InAs та легованого оловом InAs, InSb та GaAs з розчинами систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник з використанням *методу диску, що обертається*;

– побудувати поверхні рівних швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) для InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs із застосуванням *математичного планування експерименту (метод сімплексних ґраток Шеффе)* та встановити концентраційні границі поліруючих і неполіруючих розчинів в досліджуваних системах;

– дослідити вплив гідродинамічних умов на механізм травника з InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs та якість полірованої поверхні з використанням *установки, в якій реалізуються гідродинамічні умови диску, що обертається*;

– дослідити стан поверхні, що утворюється після хімічної обробки InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs розчинами систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник *методами металографічного та профілометричного аналізу*;

– оптимізувати склади травильних композицій для хіміко-динамічного полірування та хімічного травлення поверхонь InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs та розробити методики і режими хімічної обробки поверхні кристалів вказаних напівпровідникових матеріалів.

Об'єктом дослідження є взаємодія напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ з рідким активним середовищем, а предметом дослідження – взаємодія нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb і GaAs з бромвиділяючими травильними композиціями систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Досліджено кінетику і механізм розчинення нелегованого InAs та InSb в розчинах одинадцяти потрійних систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник та легovanого оловом InAs і GaAs в розчинах семи потрійних систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2)$ – розчинник та побудовано 36 поверхонь однакових швидкостей травлення (діаграм Гіббса) з виділенням в кожній системі областей поліруючих розчинів.

2. Встановлено вплив окисника і розчинника на швидкість хімічного травлення, поліруючі властивості розчинів та якість полірованої поверхні InAs, InAs(Sn), InSb і GaAs та оптимізовано склади травильних композицій для хімічного полірування вказаних напівпровідникових матеріалів.

3. Вперше запропоновано використовувати бромвиділяючі травильні композиції для хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування InSb та GaAs.

4. Показано, що легування InAs оловом сильно впливає на швидкість хімічного травлення та на концентраційні межі поліруючих розчинів в кожній з досліджених систем.

5. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного травлення InAs, InAs(Sn), InSb і GaAs. Висловлено припущення, що така залежність повинна існувати і в кінетиці хімічного травлення напівпровідникових сполук інших класів.

Практичне значення одержаних результатів

1. Встановлено концентраційні інтервали розчинів систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник, що можуть бути використані для поліруючого травлення нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb та GaAs різної кристалографічної орієнтації, початкового стану поверхні та з різними електричними характеристиками.

2. Оптимізовано склади поліруючих та селективних травильних композицій, розроблено методики і режими хімічного полірування та селективного травлення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs при виготовленні напівпровідникових приладів. Розроблені травильні композиції успішно використовуються в науково-дослідницькій практиці в наукових лабораторіях ІФН НАН України.

3. Для полірування вказаних напівпровідникових сполук вперше запропоновано використовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі гідроген пероксиду, що характеризуються малими швидкостями та високою поліруючою здатністю.

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації та аналізі літературних даних по хімічному розчиненню напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в бромвмісних розчинах, проведенні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів. Автор безпосередньо приймала участь в плануванні та проведенні експериментів, обробці та інтерпретації отриманих результатів. Обговорення та обробка експериментальних результатів проведена разом з канд. хім. наук Томашик З.Ф., канд. техн. наук Даниленко С.Г. та науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях: 1) Third International Conference "Physical Problems in Material Science of Semiconductors". 1999, Chernivtsi, Ukraine; 2) VII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. 1999, Ів.-Франківськ, Україна; 3) Fifth International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics". 2000, Kyiv, Ukraine; 4) Конференція молодих вчених "Лашкарьовські читання". 2000, Київ, Україна; 5) VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. 2001, Ів.-Франківськ, Україна; 6) VIII Наукова конференція "Львівські хімічні читання-2001". 2001, Львів, Україна; 7) XV Українська конференція з неорганічної хімії. 2001, Київ, Україна; 8) "ІЕР - 2001". 2001, Ужгород, Україна; 9) 6th International School-Conference "Phase Diagrams in Materials Science". 2001, Kyiv, Ukraine. 10) Sixth International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics". 2002, Kyiv, Ukraine.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих робіт, в тому числі 7 статей та 11 тез наукових доповідей.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота викладена на 211 сторінках, складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (155 найменувань), містить 84 рисунки, 8 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Для хімічного травлення та формування полірованої поверхні напівпровідникових матеріалів дуже часто використовуються травильні композиції, до складу яких входить галоген або різноманітні сполуки на його основі, причому галогеном в основному є бром. Оскільки серед напівпровідникових сполук для виготовлення різноманітних приладів та пристроїв одне з головних місць посідають напівпровідники типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$, то в даному огляді основна увага приділена аналізу та узагальненню досліджень хімічної взаємодії бромвмісних травильних композицій з вищезгаданими напівпровідниками.

1.1. Взаємодія напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ з бромвмісними та бромвиділяючими розчинами

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ найчастіше використовуються розчини броду в різноманітних органічних та неорганічних розчинниках. Так, взаємодія вказаних сполук з бромметанольними розчинами описана в [1]. Встановлено, що швидкість травлення InAs, InP, GaAs лінійно зростає із збільшенням вмісту броду (рис.1.1), причому вміст броду істотно впливає як на швидкість розчинення, так і на якість поверхні зразків. Поліруюча область для InP знаходиться в межах 0,8-1,5 об. % Br_2 , для InAs – 1,5-2,0 об. % Br_2 , а для GaAs – 2,5-3,0 об. % Br_2 [1]. Процеси розчинення вказаних сполук протікають в області змішаної кінетики, про що свідчить залежність швидкості взаємодії від перемішування, особливо у випадку низьких концентрацій броду. Дзеркальну поверхню зразків InP та GaAs отримували після їх обробки в розчинах Br_2-CH_3OH [2]. Для уникнення підвищення температури травлення (298

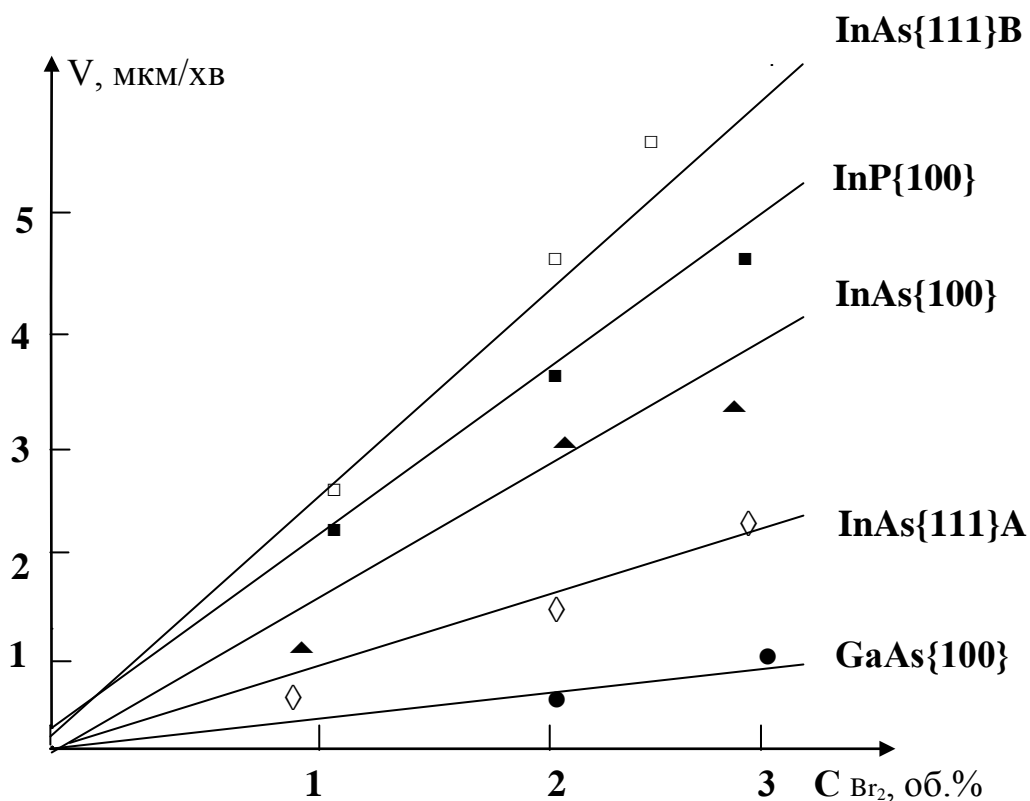


Рис.1.1. Залежність швидкості травлення GaAs, InAs та InP від концентрації бром у метанолі [1]

К) та зміни складу розчину в процесі розчинення готували велику кількість суміші.

Встановлено, що швидкість травлення контролюється концентрацією бром у метанолі, а найкраща якість поверхні досягалась під час обробки GaAs в 4 %-му розчині Br_2 в CH_3OH протягом 1хв, а InP - в 0,1 % та 0,2 %-их розчинах протягом 4 та 2 хв відповідно.

В роботі [3] вивчали полірування пластин (100) InP в аналогічних розчинах в залежності від концентрації Br_2 . Показано, що при зменшенні концентрації бром від 1 до 0,05 об. % швидкість лінійно зменшується від 1,3 до 0,05 мкм/хв. Після полірування в розчині Br_2-CH_3OH з концентрацією бром 0,05 об. % при відповідній очистці зразків жодних підповерхневих порушень не виявлено. Для вивчення змін в хімічному складі поверхні GaAs та InP після травлення в розчинах Br_2-CH_3OH застосовувався метод РФЕС [4]. Сполуки, які утворились на поверхні, ідентифікували з використанням стандартних зразків As_2O_5 , As_2O_3 ,

Ga_2O_3 , In_2O_5 , K_2HPO_4 , In, As та Ga. Було встановлено, що оксидний шар на поверхні GaAs та InP легко виводиться травленням в розчинах $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$. На початкових стадіях окиснення поверхні InP відбувається швидше, ніж поверхні GaAs, що пов'язано з утворенням фосфор (V) оксиду. При подальшому окисненні швидше окиснюється GaAs з утворенням оксидів Ga_2O_3 та As_2O_3 , оскільки окиснення індію потребує більш високих температур та часу травлення. Показано, що після обробки поверхні InP в суміші $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ кількість оксидів на поверхні зразка менша ніж, наприклад, після обробки в HNO_3 .

Склад оксидних плівок на зразках InSb з орієнтацією (110), вирощених за методом Чохральського (концентрація носіїв заряду $n = (4,5\text{--}8,3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), досліджено методами ОЕС та ЕСХА [5]. Експерименти проводили на зразках, які були підготовлені різними методами: травленням протягом 4 хв в 0,5%-му розчині Br_2 в CH_3OH ; механічним поліруванням; хіміко-механічним поліруванням (ХМП); анодним окисненням в 3,5 %-му водному розчині тартратної кислоти. Встановлено, що оксидний шар складається із сумішей In_2O_3 та Sb_2O_3 . Протравлені або хіміко-механічно відполіровані зразки покривались оксидною плівкою товщиною $\sim 30 \text{ \AA}$, а механічне полірування приводило до утворення неупорядкованих оксидних плівок товщиною $\sim 1100 \text{ \AA}$. Слід відмітити, що шар оксиду товщиною $\sim 15 \text{ \AA}$ виростає за 80 с, а далі утворення оксидів є дифузійно-контрольованим процесом і протікає повільніше.

З метою отримання високоякісної поверхні авторами [6, 7] досліджено процеси хімічного травлення та очистки пластин Ge, Si та деяких напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Експерименти проводили за допомогою автоматичного спектроскопічного еліпсометра, а хімічну обробку здійснювали в декілька етапів: потоком розчину протягом 5-10 с або промивкою в ряді розчинів (табл. 1.1), продуванням сухого профільтованого N_2 , а потім витримкою зразка в потоці з пониженим вмістом N_2 для усунення ефектів поверхневого забруднення. Для полірування зразків InAs, орієнтованих в напрямках $[111]$ та $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

Таблиця 1.1

Хімічна обробка, яка призводить до найбільш різкого діелектричного розриву між об'ємом матеріалу та навколишнім середовищем

Матеріал	Легування	Попередня обробка	Травлення/ Полірування	Промивка
InP <100>	Нелегований	Br ₂ -CH ₃ OH	A	BRM, H ₂ O, AMH
InAs <110>	n = 2,7·10 ¹⁶	Tizox	A	BRM, H ₂ O, AMH
InSb <110>	n = 8·10 ¹⁵	Tizox	A	BRM
InSb <100>	p = 2·10 ¹⁷	Tizox	A	BRM

Примітка: А - 0,05 %-ий розчин Br₂ в CH₃OH та ХМП на оптичному папері протягом 20 с з наступною промивкою в метанолі; AMH – NH₄:H₂O = 1:1 з наступною промивкою у воді; BRM – 0,05 % розчин Br₂ в CH₃OH з наступною промивкою в метанолі.

використовували 0,4-1 % розчин Br₂ в CH₃OH. Зразки InSb перед анодним окисненням обробляли в 3,5 %-му водному розчині C₄H₆O₆ при pH=6 для утворення оксидів Sb₂O₃ та In₂O₃. Встановлено, що можна одержати високоякісні поверхні сполук InB^V, якщо після стандартної обробки з використанням реактиву із назвою Tizox (для InAs, InSb) або хімічного полірування в суміші Br₂-CH₃OH з великим вмістом броду (для InP) ввести додаткове хімічне полірування в слабкому (~0,05 %) розчині Br₂ в CH₃OH, яке поєднує травлення з очисткою поверхні.

Авторами [8] досліджено процес хімічної і термічної обробки поверхні пластин InSb (100). При дуже малих концентраціях Br₂ в CH₃OH поверхня InSb мала погану морфологію, а при промиванні такої поверхні в воді чи ізопропанолі або при нагріванні з метою окиснення індію утворені оксиди дуже важко десорбуються. Методом рентгенівської спектроскопії вивчено вплив хімічного травлення в суміші H₂SO₄:H₂O₂:H₂O (5:1:1), а також хіміко-механічного

полірування в розбавленому розчині $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ на властивості GaAs та InP [9]. Для дослідження використовували зразки з орієнтацією $\{001\}$. Встановлено, що фінішна обробка в потоці дейонізованої води після травлення не призводить до утворення пасивного оксидного шару на поверхні, а стехіометрія поверхні сильно залежить від природи травника. Обробка в розчині $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ збіднює поверхню на арсен та фосфор до атомарного співвідношення: $\text{As/Ga} = 0,7$, $\text{P/In} = 0,65$.

В роботі [10] для визначення полярності поверхні (111) InP хімічним травленням використовували 1%-ий розчин Br_2 в CH_3OH (кімнатна температура, час травлення – 2 хв). Одержання дзеркальної поверхні InP з величиною нерівностей $\leq 20 \text{ \AA}$ з використанням суспензії, що містить 0,05 - 0,5 % абразива та Br_2 в сумішах метанолу з водою, підтверджує той факт, що під час полірування протікають різноманітні хімічні реакції, а поверхня механічно не ушкоджується [11]. Концентрована H_2SO_4 та розбавлена HNO_3 використовуються для попередньої обробки підкладок GaSb при їх травленні в $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ [12]. Зразки GaSb після ультразвукового відмивання трихлоретиленом занурювали спочатку на 2 хв в концентровану H_2SO_4 для видалення залишків органічних речовин, потім на 1 хв в розбавлену водою HNO_3 для видалення оксидної плівки і протягом 3-5 с промивали водою. Встановлено, що травлення протягом 1 хв в 2 %-му розчині $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ приводить до одержання дзеркальної поверхні з задовільною відтворюваністю.

Вплив попередньої хімічної обробки в бромних та інших травниках і бомбардування йонами Ag^+ на хімічний склад нелегованого ($n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$) InP(100) було встановлено методами ОЕС та ВІМС [12]. Зразки досліджували безпосередньо після додаткового хімічного травлення в 5%-му Br_2 в CH_3OH , в 3 %-му розчині Br_2 в ізопропиловому спирті або в суміші 1 ч. Cr_2O_3 + 3 ч. HCl . Виявлено, що найменша кількість домішок залишається на поверхні після обробки в 5 %-му розчині Br_2 в CH_3OH . Атомарно чиста стехіометрична поверхня була одержана після бомбардування йонами Ag^+ .

В літературі відомі також системи бромметанольних розчинів, які можуть містити ряд додаткових речовин. Так, кінетику хімічного розчинення InAs та InSb

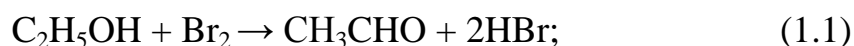
в розчинах системи $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH-CCl}_4$ досліджено на монокристалічних зразках InSb та InAs *n*-типу з орієнтацією $\{111\}$ [14]. Порушений механічною різкою шар знімали травником CP-4A, потім поверхню механічно полірували алмазною пастою АСМ-1. Від поверхневих дефектів остаточно позбавлялися бромметанольним травником. Травлення проводили при кімнатній температурі (20-23⁰С). Побудовані залежності швидкості розчинення від складу суміші $\text{CH}_3\text{OH-CCl}_4$ вказують на два чітко виражених максимуми при концентраціях метанолу менше 50 мол. %. Перший максимум, імовірно, відповідає активній взаємодії мономерних молекул спирту при розчиненні утворених сполук Індію, наприклад, бромідів [14]. При цьому допускається, що індію переходить в рідку фазу у вигляді метоксибромідів типу $[\text{CH}_3\text{O-InBr}_3]^- \text{H}^+$, а стибій та арсен тяж утворюють в метанольних розчинах бром у розчинні комплекси подібного складу [15]. Різниця в швидкості розчинення цих напівпровідників при 25 мол. % метанолу (другий пік), можливо, пов'язана з високою швидкістю взаємодії мономерних молекул CH_3OH з бромідом арсену на поверхні. Очевидно, утворення бромідів індію та арсену чи стибію проходить на поверхні напівпровідника через гетеролітичний розрив зв'язку в адсорбованій молекулі бром у. Швидкості розчинення граней (111)А та (111)В InSb при кімнатній температурі мають однакову величину. Сумарна енергія активації хімічного розчинення в розчині з концентрацією 50 мол. % CH_3OH складає приблизно 55 кДж/моль, що відповідає кінетичному обмеженню процесу травлення. Взаємодія InAs з Br_2 протікає з порядком реакції близьким до одиниці. Гетерогенна реакція розчинення InAs та InSb в розчинах $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH-CCl}_4$ має перший порядок по окиснику. Припускається [14], що піки швидкості пов'язані з активною взаємодією мономерних молекул метанолу з поверхневими бромідами індію, стибію та арсену.

Травник, що складається з 90 г метанолу + 10 г етиленгліколю + 0,1-1 % Br_2 , розроблено для отримання оптично бездефектної поверхні підкладок InP [16]. Процес проводили на установці при обертанні планшайби з частотою 1200 хв^{-1} . Гідродинамічні сили піднімали диск, підкладки ковзали по поверхні травника на

площині, що оберталась. Швидкість травлення залежала від в'язкості травника та вмісту бромів і складала 2-16 мкм/хв при 0,1-0,8 % Br₂. Для кристалів GaSb було вдосконалено відомий метод хімічного травлення [17]. Кристали знежирювали в гарячому та холодному трихлоретилені та занурювали на 1 хв в концентровану HCl, а потім промивали в ізопропанолі та висушували в потоці сухого азоту. Запропонована оптимальна композиція розчину для травлення складу (в моль·дм⁻³): 0,9 Br₂, 0,8 HCl та 0.001 HNO₃. Потім монокристали висушували в вакуумній камері для нарощування епітаксійної плівки. Зазначається, що даний травник стійкий у часі і дозволяє отримати гладку дзеркальну поверхню підкладок. Поверхня не містить дефектів та елементів-домішок і має добре впорядковану кристалічну структуру.

Крім метанолу розчинниками бромів можуть бути і інші органічні речовини - етанол, етиленгліколь (ЕГ), диметилформамід (ДМФА) та ін. В роботі [18] методами просвічуючої і скануючої електронної мікроскопії в поєднанні з мікродифракцією і фотоелектронною спектроскопією вивчали фігури хімічного та йонного травлення на площині (111) монокристалічного InSb і встановлювали характер продуктів йонного розпилення, що осіли на поверхні. Для травлення використовували суміші Br₂-CH₃COH (C₂H₅OH) і травник CP-4A, а також кисень при 200⁰C. Встановлено, що хімічне травлення створює на поверхні оксидну плівку, причому після обробки в CP-4A і Br₂-CH₃OH зберігається стехіометричне співвідношення In та Sb в поверхневих шарах, в той час як розчин Br₂-C₂H₅OH розчиняє In в більшій мірі, ніж Sb на відміну від окиснення в кисні, який більше видаляє стибій.

Концентрація бромів зменшується, а кислотність розчину зростає при зберіганні розчинів Br₂ в C₂H₅OH в закритому посуді [19]. Окиснення етанолу бромом може протікати по одній із наступних реакцій:



але згідно з результатами експериментів більш ймовірною є реакція (1.2).

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ запропоновано також ряд розчинів бром у ацетатній кислоті (HAc) [20, 21]. Розчин системи Br_2 -HAc- CCl_4 , який містить 0,05-0,5 об.% Br_2 та 0,2-10 об.% HAc, застосовується для локального травлення напівпровідникових матеріалів на основі вказаних сполук. Цей розчин відрізняється тим, що з метою покращення якості травлення твердих розчинів $In_xGa_{1-x}As$ за рахунок зменшення швидкості травлення травник додатково містить CCl_4 [21].

Як розчинник бром широко використовується ЕГ. Такі розчини більш стійкі в часі та менш токсичні в порівнянні з бромметанольними. Травник Br_2 : ЕГ = 1:10 є універсальним для InAs та GaSb та задовольняє потребам рідкофазної епітаксійної технології [22]. Методом пошарового травлення досліджено швидкість розчинення поверхні підкладок InAs та GaSb, а також досконалість структури поверхні в залежності від товщини стравленого шару. Пластини InAs та GaSb, вирізані вздовж площин (100) та (111), обробляли алмазною пастою (GaSb) та ХМП (InAs). Травлення проводили при температурі 293 К. Встановлено, що при механічному та хіміко-механічному поліруванні з'являється порушений шар, в якому густина мікро- та макронерівностей змінюється з глибиною. Характерною особливістю є поява на деякій глибині зміщеного шару з мінімальною швидкістю травлення. Товщина порушеного шару залежить від матеріалу та кристалографічної орієнтації поверхні підкладок і є максимальною (~20 мкм) для площин (111)В. Для площини (111)А глибина порушеного шару складає 16 мкм. На площинах (100) InAs щільність решітки найбільша, і глибина порушеного шару мінімальна (13 мкм). Запропонований травник є поліруючим із швидкістю травлення ~2 мкм/хв. Підкладки GaSb травили в 3 %-му розчині Br_2 в ЕГ протягом 3 хв [23]. Овальні ямки, які з'являлись в процесі травлення, розташовувались в напрямку [110].

При локальному травленні в розчині Br_2 -ДМФА [24] досліджено залежність величини бокового підтравлювання і огранок стінок лунки від кристалографічної орієнтації для n -GaAs та n -InP з концентрацією носіїв відповідно ($4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) та ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Для розчинення використовували 5 %-ий розчин Br_2 в ДМФА,

причому процес проводили без перемішування при кімнатній температурі. Перед травленням пластину обробляли протягом 7-10 с в розчині $1\text{HCl} : 10\text{H}_2\text{O}$ з метою видалення оксидної плівки, що перешкоджає травленню. Швидкість розчинення лінійно зростає із збільшенням концентрації Br_2 , а найменшу швидкість травлення має площина (111)А та близько розташовані до неї площини. Порівняно залежність коефіцієнта підтравлювання від кристалографічного напрямку і складу травника при використанні 5 %-го розчину Br_2 в ДМФА, 5 %-го розчину Br_2 в CH_3OH та водних розчинів деяких кислот [24]. Встановлено, що 5 %-ий розчин Br_2 в ДМФА має велику перевагу у зв'язку з тим, що він дає поліровану поверхню з канавками травлення і не дає бокового підтравлювання навіть на глибині травлення порядку 100 мкм в напрямках [111] на площині (100), в напрямках [111]А та [100]А на площині (110) і в напрямках [211]А на площині (111)В [25]. Цей травник може бути застосований для локального травлення InP без зміни лінійних розмірів малюнка.

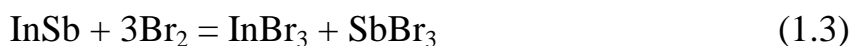
Для досягнення необхідної в'язкості до складу розчину Br_2 -ДМФА добавляли гліцерин [26]. Досліджували розчинення монокристалічних зразків InSb *p*- і *n*-типу, розміром 5×5 мм, з орієнтацією $\{211\}$, питомим опором $\rho = (1-3) \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ та концентрацією носіїв струму $10^{11}-10^{13} \text{ см}^{-3}$. Зразки шліфували порошком М-7, потім механічно полірували при швидкості обертання диску в $n = 100 \text{ хв}^{-1}$, промивали в CCl_4 і парах ізопропілового спирту, після чого піддавали хімічному травленню. Для приготування травників до суміші ДМФА і гліцерину при постійному перемішування повільно, по краплинах, додавали Br_2 . Встановлено, що швидкість травлення InSb мало змінюється із зміною температури, і процес протікає по дифузійному механізму ($E_a = 13-17 \text{ кДж/моль}$). При швидкості обертання диску понад 200 хв^{-1} процес характеризується дифузійно-кінетичним механізмом, тобто швидкість стадій окиснення і дифузії продуктів реакції стають співмірними. Величина мікронерівностей змінюється в залежності від трьох факторів: температури, концентрації Br_2 та інтенсивності перемішування. Найбільш суттєвим є вміст броду в даному травнику. Із збільшенням концентрації Br_2 зменшується величина мікронерівностей, але одночасне

збільшення швидкості перемішування та концентрації бромиду призводить до збільшення мікронерівностей. Пропонується оптимальний режим: $t = 65^{\circ}\text{C}$, швидкість обертання – $50\text{-}100 \text{ хв}^{-1}$, співвідношення ДМФА : гліцерин : $\text{Br}_2 = 60:5:2$. Травник такого ж складу використовували для попередньої обробки зразків $n\text{-InSb}$ з орієнтацією $\{211\}\text{В}$ і концентрацією носіїв струму $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а також n -і $p\text{-InAs}$ з орієнтацією $\{211\}\text{В}$ і концентрацією носіїв $(1\text{-}3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, вирощених за методом Чохральського [27]. Зразки досліджували металографічним методом з метою виявлення основних типів і характеристик дефектів, які знаходяться в активній області поверхнево-бар'єрних структур.

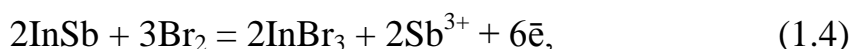
Крім розчинів Br_2 в органічних розчинниках для обробки напівпровідникових матеріалів застосовують також розчини бромиду в неорганічних розчинниках, наприклад, у бромідній кислоті. Суміші Br_2 в HBr використовуються як для хімічного травлення, так і для хімічної різки (ХР) CdTe та InSb [28, 29, 30, 31, 32]. Для ХР бездислокаційних монокристалів InSb з орієнтацією $\{211\}$ рекомендовано розчин Br_2 в HBr [30, 31]. Процес проводили з використанням станка хімічної різки СХР-2 на зразках у формі прямокутників із стороною 5 мм в напрямку розрізання. Досліджували вплив ширини розрізуваного кристалу на швидкість ХР 20 %-им розчином Br_2 в HBr . Різку проводили за допомогою вольфрамової струни діаметром 0,01 см. Встановлено, що на продуктивність хімічного розчинення істотно впливає швидкість хімічної взаємодії та швидкість подачі травника. При швидкості руху носія 2-3 м/с тривалість розрізання зливку InSb діаметром 50 мм може складати 3-5 год. Це приблизно в 4-6 разів менше, ніж затрати часу при роботі на іншому відомому обладнанні для ХР і в 1,5-2 рази швидше, ніж на станках струнної абразивної різки.

Досліджено, що при концентраціях Br_2 в HBr до 6 об. % швидкість розчинення InAs лінійно зростає з підвищенням вмісту бромиду [32], і такі розчини можуть використовуватися для хімічного полірування даної сполуки. Розчини, що містять 20-30 об. % Br_2 в HBr , розчиняють InAs із швидкістю 25-50 мкм/хв і придатні для хімічної різки вказаного напівпровідника.

Механізм розчинення InSb в розчинах $\text{Br}_2\text{-HBr-H}_2\text{O}$ встановлено в результаті вимірювання електродних потенціалів саморозчинення In, Sb та InSb з врахуванням результатів кількісного аналізу [33]. Встановлено, що для розчинення 1 моль InSb необхідно 3 моль бром, тобто взаємодію InSb з бромом можна описати наступним рівнянням:



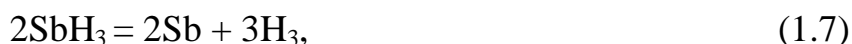
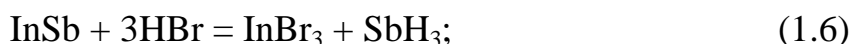
Механізм взаємодії InSb з бромним травником багатостадійний і включає в себе декілька паралельних процесів. Перший починається з перебігу окисно-відновної реакції (1.3). В результаті приповерхнева область дифузійного шару травника насичується йонами Sb^{3+} , і на поверхні InSb формуються ділянки мікрокатодів та мікроанодів. Причинами виникнення мікроелектродів можуть бути кристалографічна неоднорідність InSb, забруднення поверхні, флуктуація температури, зміни концентрації травника і т.д. Стибій, який виділяється на мікрокатадах, компенсує негативно заряджені ділянки поверхні напівпровідника. Таким чином формується гальванічна пара, яка складається з Sb та InSb. Стибій виступає мікрокатодом, а окремі ділянки поверхні InSb – мікроанодами. Реакції, які протікають на мікроелектродах можна записати наступним чином: на анодних ділянках (поверхня InSb):



на катодних ділянках (поверхня Sb):



Стибій в незначній кількості може утворюватись на поверхні InSb і в результаті розчинення індій антимоніду в 40 %-ій бромидній кислоті з наступним розкладом стибіну:



Загальна схема розчинення InSb в розчинах $\text{Br}_2\text{-HBr}$ представлена на рис.1.2 [33].

В [34] встановлено вплив вмісту Br_2 в HBr на швидкість розчинення зразків InP *p*-типу, вирізаних вздовж площин (001) та (111). Електрохімічне травлення проводили при кімнатній температурі і досліджували вплив освітлення

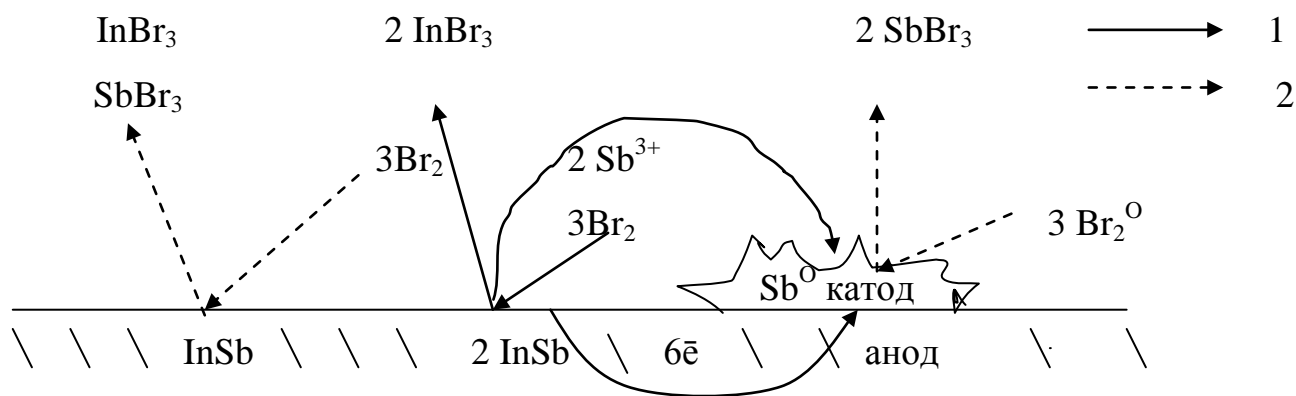


Рис. 1.2. Загальна схема розчинення InSb в розчинах Br₂-HBr (1–електрохімічні, 2–хімічні процеси) [Вен-96-1].

на процес розчинення. Поверхня InP характеризується низькою швидкістю розчинення, якщо концентрація кислоти не перевищує 5 моль/л, проте із збільшенням концентрації швидкість істотно підвищується. Для обробки InP пропонується використовувати 0,1 М розчин Br₂ в 4,5 М HBr. В цьому випадку HBr сприяє переходу Br₂ в Br₃⁻. Концентрацію HBr змінювали додаванням води та HAc. Із зростанням величини співвідношення HBr/H₂O швидше відбувається процес травлення. Швидкість травлення в розчині Br₂/HBr для InP з орієнтацією {001} контролюється процесом дифузії, а для InP з орієнтацією {111} – кінетичними стадіями. Встановлено, що розчинення монокристалічного InP в суміші Br₂-HBr істотно прискорюється поблизу краю плівки резисту, причому цей процес залежить від типу резисту [35]. Було також досліджено вплив плівок природного оксиду на поверхні InP на форму профілю травлення біля краю резисту. Запропоновано модель, згідно з якою швидкість нерівномірного травлення залежить від присутності природного оксиду на поверхні InP. “Бокове розтравлювання” сформованого на поверхні оксиду визначає профіль стінки витравленого заглиблення.

Для полірування InP та GaP запропоновано травник, що містить 0,1-1 мл розчину Br⁻ та 0,005-2 М розчин Br₂ в воді [36, 37]. Цей розчин можна використовувати також для видалення порушеного шару з поверхні пластин при ХМП або для утворення мезаструктур з бездефектними бічними поверхнями.

Значення рН становить 0,5-5,5 і підтримується додаванням мінеральних кислот – HBr , HCl , HJ , а додавання гліцерину забезпечує необхідну в'язкість травника. В результаті обробки таким розчином формується дзеркальна поверхня [37]. Аналогічна поверхня одержується при обробці $p\text{-InP}$ розчином Br_2 в 50 %-му розчині аміаку [38].

Крім HBr як розчинники броду досить широко застосовуються інші мінеральні кислоти. Серед них особливе місце займає нітратна кислота, яка володіє сильними окисними властивостями. Травник складу $\text{Br}_2:\text{HNO}_3:\text{HCl} = 0,25:10:20$ використовувався для виявлення дефектів та дислокацій на поверхні InP та GaP [39]. Зразки InP з орієнтацією поверхні $\{111\}$ і $\{100\}$ та GaP з орієнтацією $\{111\}$ і $\{100\}$ спочатку травили бромметанольним травником, а потім досліджуванним – селективним. Час травлення у вказаному розчині для (111) InP складав 5 с, для (100) InP та (111) GaP – 60 с, а для (100) GaP – 100 с.

Ямки травлення на площині $(111)\text{A}$ InSb спостерігались при обробці в розчині складу $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HAc}:\text{Br}_2 = 75:15:15:0,06$ [40, 41]. Полірування підкладок $p\text{-InSb}$ травником CP-4A ($25\text{HNO}_3:15\text{HF}:15\text{HAc}:0,3\text{Br}_2$) призводить до інверсії заряду поверхні внаслідок адсорбції йонів металів [42], про що свідчить покращення електрофізичних властивостей приладів на основі $p\text{-InSb}$ при обробці підкладок водним розчином Na_2S (10^{-5} моль/л) відразу після полірування у вказаній суміші. Натрій сульфід утворює з йонами металів нерозчинні сполуки, що сприяє очищенню поверхні $p\text{-InSb}$.

До групи бромвмісних травників відносяться не лише розчини, що містять бром, але і травники, до складу яких входить безпосередньо HBr , при окисненні якої утворюється Br_2 [43, 44]. В роботі [43] запропоновано розчин складу $\text{HBr} : \text{HNO}_3 = 3:1$ для виявлення дислокацій на поверхні $p\text{-InP}$. Зразки InP , орієнтовані в напрямку $[110]$ та $[111]$, були леговані S , Sn , Te , Zn та C , а час травлення змінювався від 10 до 30 с. Розчин формував добре розвинуті ямки травлення на грані (111) та у вигляді рядів пірамід вздовж одного з напрямків $[110]$ на грані (110) . Порівняння з традиційними дислокаційними травниками показало, що новий розчин придатний для виявлення дислокацій та інших особливостей

морфології поверхні InP. Гребінчаста структура InP утворюється при використанні електронно-променевої літографії та двохстадійного рідкофазного травлення спочатку в суміші $\text{HBr}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:8$, а потім в розчині на основі HCl [45]. На поверхні зразків InP з орієнтацією $\{100\}$, легованих Sn ($5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), досліджували профілі травлення, величину відношення глибини до краю, а також стійкість розчинів складу $n\text{HBr}:10\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,5, 5, 10$) та $10\text{HBr}:m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 10, 20, 30, 40$) [46]. Зразки попередньо шліфували порошком Al_2O_3 (розмір часточок 0,05 мкм), а процес хімічного травлення здійснювали через “вікна”, орієнтовані в напрямках $[110]$ та $[111]$ в масці фоторезиста AZ-1350 товщиною 50 нм. Час травлення складав 5 хв, а температура – 22°C . В результаті проведення досліджень запропоновано оптимальний склад травника - $10\text{HBr}:40\text{H}_2\text{O}$.

Авторами роботи [47] досліджена взаємодія InAs з розчинами системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-H}_2\text{O}$ та побудована поверхня однакових швидкостей травлення і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. Показано, що в залежності від величини співвідношення $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]$ індій арсенід може розчинятися як за дифузійним, так і за кінетичним та змішаним механізмом, а вказані розчини можуть бути використані для ХМП InAs із різною швидкістю травлення.

Методами ОЕС та електронної дифракції досліджено якість поверхні GaSb, обробленої в різних бромвмісних травниках [48, 49] і встановлено, що найкращі результати отримані при використанні розчинів, що містять HBr , HNO_3 , HCl та HAc . Так, попередньо знежирені підкладки GaSb з орієнтацією $\{100\}$ травили в одному з розчинів на основі $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, $\text{HCl-HF-CH}_3\text{COOH}$, $\text{HBr-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ та HBr-HCl-HNO_3 , промивали в метанолі чи пропанолі, сушили, а потім відпалювали в атмосфері Sb при температурі 600°C [49]. Склад та якість поверхні контролювали методами ОЕС та дифракції електронів як до, так і після відпалу. Найкращі результати досягаються при застосуванні травника $\text{HBr-HCl-HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$, який дозволяє отримати поверхню GaSb (100) з найменшими відхиленнями складу від стехіометрії. Швидкість травлення в запропонованій травильній композиції складала $\sim 50 \text{ нм/хв}$. Задовільні результати, отримані при застосуванні цього травника, пов'язані з використанням ацетатної кислоти, яка

добре розчиняє галогеніди і оксиди Ga та Sb. Для покращення адгезійних властивостей InP після травлення в водному розчині HNO_3 та амоній нітрату авторами роботи [50] запропоновано обробляти зразки в розчині $\text{HBr-HNO}_3\text{-HAc}$ протягом 15-30 с, а продукти реакції видаляти водним розчином HF.

Для напівпровідникових сполук типу $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, особливо для InP, розроблені системи бромвмісних травників, що містять фосфатну кислоту. Так, в [51] повідомляється про хімічний травник на основі системи $\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ (HCl), який підходить для відтворення за допомогою маски з фоторезисту малюнка на поверхні InP та твердих розчинів $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. Цей розчин не розчиняє фоторезист AZ-1350, має помірну швидкість травлення та формує рівну поверхню. Використання цього травника дає можливість відтворювати і отримувати якісну решітку з трикутними профілями травлення та періодом до 240 нм. Для вивчення концентрації дефектів досить широко застосовується розчин складу $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:HBr} = 2\text{:}1$, що має назву травника Хубера (H-etch) [52, 53, 54]. За допомогою оптичного мікроскопу вивчали морфологію поверхні зразків InP з орієнтацією $\{001\}$, легованих S та Sn [52]. Порушений шар видаляли 1 %-им розчином Br_2 в CH_3OH . Травлення проводили при температурі 300 К в H-травнику ($2\text{H}_3\text{PO}_4\text{:}1\text{HBr}$), а час травлення збільшували від 30 с до 8 хв з кроком в 30 с, причому швидкість травлення становила $\sim 0,8$ мкм/хв. Встановлено, що концентрація ямок становить для InP(S) – $(2\text{-}10) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, а для InP(Sn) – $10^2\text{-}10^4 \text{ см}^{-2}$. Для автоматичного підрахунку густини дислокацій на поверхні InP з орієнтацією $\{100\}$ авторами [53] запропоновано розчин H_3PO_4 (55%) : HBr (47%) = 2 : 1, яким травили підкладки протягом 5 с при температурі 5 °С. Як показала перевірка великої кількості зразків InP з густиною дислокацій $10^2\text{-}10^6 \text{ см}^{-2}$ автоматично підрахована їх густина співпадає з візуально визначеною в межах $\pm 30\%$. Особливості фігур травлення поверхні монокристалів InP, які було отримано за допомогою травника Хубера, було вивчено в [54]. Для дослідів використовували чисті та леговані Fe, Ge, Zn зразки, вирощені за методом Чохральського, вирізані у вигляді пластин товщиною 1 мм в напрямках $[100]$ та $[111]$ із верхніх та нижніх частин кристалу. Показано, що найбільш характерними

фігурами травлення є ямки травлення, борозни та смуги. При травленні цим травником на поверхні спостерігаються конічні та плоскі ямки травлення, а якщо використовувати H_3PO_4 меншої чистоти, то травлення призводить до появи огранених горбиків.

Вивчення хімічного складу окисного шару на поверхні InP після травлення в розчині складу $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HBr} = 2:1$ проводили за допомогою методів електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА), ОЕС та профілюванням по глибині [55]. Зразки InP, орієнтовані в напрямку [111], полірували сумішшю SiO_2 та NaOH , а потім травили Н-травником до отримання дзеркальної поверхні. Товщина окисного шару становила ~ 30 Å. Встановлено, що структура шару негетерогенна, утворюється межа розподілу з InP. Зовнішній поверхневий шар складається в основному з In, а приповерхневий шар збагачений на Р. В окисному шарі Індій знаходиться в основному у вигляді InPO_4 та InPO_3 в майже однакових концентраціях. В субповерхневій області In_2O_3 виявлений в малих кількостях. В окисному шарі присутній також С в формі графіту. Область під окисним шаром збагачена на фосфор, але з ростом глибини склад підкладок наближується до InP.

Інші мінеральні кислоти також входять до складу травильних композицій на основі HBr . Як окисник бромідної кислоти часто може виступати і дигідроген пероксид. В роботі [56] для зразків InP, орієнтованих в напрямках [100] та [111], розроблені травники з використанням розчинів систем HBr/HF , HBr/HAc . Після травлення поверхні (100) InP в розчинах системи $\text{HBr}:\text{HAc} = 1 : x$ форма ямок змінювалась в залежності від співвідношення компонентів. У випадку $x < 2$ форма ямок така ж, як і при травленні розчинами HBr/HF або $\text{HBr}/\text{H}_3\text{PO}_4$, якщо ж $x > 3$, то ямки розміщуються в напрямку [110]. Швидкість травлення поверхні (100) InP збільшується в цих системах розчинів при заміні CH_3COOH на HF , а потім на H_3PO_4 . Ямки мають форми пірамід та прямокутників, а густина дислокацій для площин (100) і (111) складає відповідно $(1-4) \cdot 10^4$ та $(5-10) \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$.

Відносна стабільність поверхонь пластин *n*-InP та GaAs при фотоелектрохімічному окисненні в розчині 2 N HF в 2 N HBr може бути розташована в ряд $(111) > (100) > (111)$ [57]. Поверхні (100) та (111) полірували в

розчині $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$, а поверхню (111) – хіміко-механічно. Для дослідів використовували нелеговані та леговані сіркою зразки. Встановлено, що механізм та енергетика фотоініційованого окиснення $n\text{-InP}$ залежить від концентрації дірок на границі напівпровідник / розчин та від специфічної взаємодії з розчином. В запропонованих травниках отримано дзеркальні поверхні (100) та (111), що важко здійснити іншими хімічними способами. Травники для дослідження концентрації дислокацій на поверхні (100) InP можуть також містити HBr, як наприклад, HCl:HBr та $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HBr}$ [58]. Ці травники формують чіткі перевернені пірамідальні ямки на поверхні (100).

Авторами [59] досліджено профілі травлення, що утворюються на поверхні (001) при розколі подвійних гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ в ортогональних напрямках вздовж площин (001) та (110) при їх травленні через маску SiO_2 в розчинах різних травильних систем: HCl , HBr , $\text{Br}_2\text{:CH}_3\text{OH:H}_2\text{SO}_4$. В залежності від травника, співвідношення його компонентів та умов травлення одержано різні профілі (звичайна меза, зворотня меза, вертикальні стінки). Після знежирювання та промивки в дейонізованій воді підкладки $n\text{-InP}$ товщиною ~ 100 мкм хімічно полірували в $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$. Розчини $1\text{HBr:1H}_2\text{O}_2$ та 2HBr:HCl володіють майже однаковими характеристиками травлення як для InP, так і для твердих розчинів $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. Такі розчини, як 1HBr:1HNO_3 , $1\text{HBr:1HNO}_3\text{:5H}_2\text{O}$ травлять в основному тільки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. Запропоновані суміші можуть бути використані для селективного травлення подвійних гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$, а також для отримання блискучої гладкої поверхні.

Травник складу $\text{HCl:HBr:H}_2\text{O}_2$ пропонується як дислокаційний для поверхні InP [60, 61]. На поверхні (111) в розчин $20\text{HBr:2H}_2\text{O}_2\text{:20HCl:20H}_2\text{O}$ виявляє чіткі ямки травлення потрійної симетрії, а на поверхні (001) - ямки подвійної симетрії мають пірамідальну форму, обмежені чотирма площинами (111) та витягнуті вздовж одного з напрямків [110]. Дія цього травника може змінюватись від селективної до поліруючої в результаті збільшення в ньому вмісту H_2O_2 [61]. Цей травник виявляє всі дислокації на поверхні InP. Для дослідження використовували леговані Sn ($n = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) та S ($n = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) зразки InP з

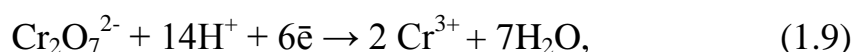
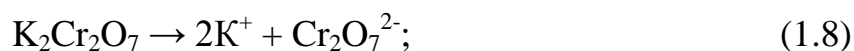
орієнтацією $\{001\}$ та $\{111\}$. Вирізані з монокристалу, вирощеного за методом Чохральського, зразки хіміко-механічно полірували 1 %-им Br_2 в CH_3OH для одержання дзеркальної поверхні. Оскільки ХМП поверхні $(111)\text{In}$ в такому травнику не забезпечує необхідної шорсткості ($R_z < 0,05$ мкм), то досліджували стан поверхні $(111)\text{P}$. Після ХМП зразки очищали в розчині ацетону або CH_3OH , промивали водою та висушували продуванням чистим сухим азотом. Травлення здійснювали при кімнатній температурі протягом двох хвилин.

Досить сильним окисником в травильних композиціях виступає також калій дихромат. Для обробки напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ розроблено ряд розчинів систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ з додаванням різноманітних розчинників. Для InP та GaP досліджена кінетика хімічного травлення та вивчено хіміко-механічне полірування поверхні GaP в розчинах $\text{HBr-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з тарtratною та оксалатною кислотами [1]. Якщо в першій системі область поліруючих розчинів досить широка, а швидкість травлення може змінюватись від 0,1 до 3,5 мкм/хв, то в другій системі поліруюча область обмежена, а швидкість змінюється від 0,3 до 2,0 мкм/хв. Для досліджень використовували зразки InP з орієнтацією $\{100\}$ та GaP p -типу з орієнтацією $\{111\}$. Зразки являли собою круглі та прямокутні пластини діаметром 28 мм, розміром 6×6 мм та 10×10 мм і товщиною 0,5-0,7 мм. Перед травленням зразки знежирювали в толуолі та ізопропіловому спирті. Швидкість обертання диску складала $70-80 \text{ хв}^{-1}$ при кімнатній температурі. В розчинах $\text{HBr-HCl-1N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (1:1:m)$ при збільшенні вмісту дихромату швидкість травлення InP спочатку швидко, а починаючи із значення $m = 0,5$, плавно зменшується [1]. Травники, в яких $m \leq 0,5$, дають неполіровану поверхню, а при $m > 0,5$ одержується рівна дзеркально полірована поверхня підкладок InP . В травниках з оксалатною кислотою $\text{HBr-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (1:1:m)$ при низьких концентраціях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ швидкість травлення InP збільшується, досягаючи максимуму при $m = 1$, потім при збільшенні m – зменшується і починаючи від $m = 4$ стає постійною. Розчини з $m \leq 1$ дають поліровану поверхню з ямками травлення розміром ~ 1 мкм, а при значенні $m > 1$ одержують високоякісну поліровану поверхню InP без ямок травлення.

Збільшення концентрації HCl в складі травильної композиції HBr-HCl-In K₂Cr₂O₇ (1:n:1, збільшення n до $n \leq 1$) викликає зменшення швидкості травлення. Подальше збільшення ($n > 1$) веде до збільшення швидкості травлення InP, а полірована поверхня утворюється при $n \leq 1$ (при збільшенні n травник стає неpolіруючим). Для травників із оксалатною кислотою при збільшенні її вмісту швидкість спочатку зменшується, а потім збільшується, досягаючи максимального значення при $n = 1$. Наступне збільшення n приводить до повільного зменшення швидкості травлення, причому такий розчин формує поліровану поверхню.

В розчинах системи HBr - K₂Cr₂O₇ - трихлорацетат (ТХА) досліджена кінетика розчинення InP та виділено три області: I - з високим вмістом біхромату – поліруюча, $v = 0-10$ мкм./хв; II - неpolіруюча, $v \leq 2$ мкм/хв; III - перехідна з $v = 1-6$ мкм/хв, де розміщуються і неpolіруючі, й поліруючі розчини [1]. Швидкість розчинення в області I залежить, а в II - не залежить від перемішування. Аналогічні дослідження проведені й на зразках InAs з орієнтацією {011}, {001} та {111}. Так, в системі розчинів K₂Cr₂O₇ - HBr – HCl визначено області розчинів за характером дії травника. В області поліруючих травників (область I) поверхня InAs дзеркально-гладка, а швидкість розчинення може змінюватися від 0,1 до 6,0 мкм/хв; область II є областю селективного, а III – неpolіруючого травлення.

На думку авторів роботи [1] для хімічного травлення можна запропонувати такий механізм реакції окиснення:



Йони Cr₂O₇²⁻ окиснюють поверхню InAs, а продукти взаємодії легко розчиняються в HBr та HCl, що сприяє розчиненню утворюваних оксидів і комплексоутворюванню в розчині. Досліджено також вплив заміни HCl на такі органічні кислоти, як тартратна, лактатна, оксалатна, трихлорацетатна і трилон Б. В розчинах системи K₂Cr₂O₇ – HBr - H₂C₂O₄ виявлено і вивчено три області з різним співвідношенням K₂Cr₂O₇ та HBr. В залежності від вмісту H₂C₂O₄ поверхня пластин InAs має різну морфологію. Так, в області поліруючих травників (область

І), вміст $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ змінюється від 10 до 70 об.%, а швидкість травлення від 0,5 до 3 мкм/хв. В системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ - трилон Б область поліруючих сумішей для InAs менша, ніж у випадку із $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, проте швидкість ХДП може змінюватись від 0,1 до 5 мкм/хв, а якість полірованої поверхні вища [1].

Для дослідження гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ використовували новий травник, що містить HBr , $\text{HAc}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [62]. Для граней (100) InP швидкість травлення становила 0,1-10 мкм/хв в залежності від складу травильної композиції і лінійно зростала із збільшенням концентрації $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При цьому якість поверхні залишалась високою і спостерігались чіткі фігури травлення. Суміш $\text{HBr}:\text{HAc}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1:1:1$ використовувалась також для виявлення активних елементів на поверхні вказаних гетероструктур з метою контролю параметрів лазерів на епітаксійній пластині [63]. Травильна композиція даного складу використовується і для полірування поверхні InP ($n_{\bar{e}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) [64]. Підкладки товщиною 400 мкм обробляли при кімнатній температурі, причому шар 7,5 мкм знімався за 100 с. Найкращі результати при обробці поверхні $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ отримано при співвідношенні $\text{HBr}:\text{HAc}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2:2:1$, причому витравлені заглибини мають вертикальні стінки та гладку поверхню. Суміш не руйнує фоторезист і може використовуватись при виготовленні маски для травлення поверхні вздовж напрямку [111]. Густина струму створених на основі вказаних твердих розчинів лазерів практично не відрізнялась від тієї, що була у випадках застосування суміші $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ [65]. Розчини складу $\text{HBr}:\text{HAc}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1:1:1$ та $\text{HBr}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1:1:1$ використовувались для обробки GaAs [66]. Зразки, орієнтовані в напрямку [001], розчиняли протягом 1-2 хв, причому глибина утворюваних ямок травлення становила 1,5-2 мкм. Для встановлення залежності природи дефектів від кристалографічної орієнтації пластин InP запропоновано [61, 67] травник складу $\text{HBr}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2:1:1$. Ямки, які утворювались, мали v -подібну форму та орієнтувались вздовж напрямку [110]. При травленні InP в розчині, що містить $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HBr та H_3PO_4 розроблена методика підготовки скосу структур на його основі [68]. Травильну композицію для травлення готували безпосередньо перед дослідом, змішуючи водний розчин

1 N $K_2Cr_2O_7$, 46 %-ву HBr та 85 %-ву H_3PO_4 у співвідношенні 1:2:2. Швидкість розчинення матеріалу в такій суміші в 10 разів менша, ніж в розчинах системи Br_2-CH_3OH , що дозволяє отримати нахил площин травлення з кутом менше 10^{-4} рад та якісною лінійністю профілю травлення і досконалою поверхнею. Дослідження проводили на структурах $InP/In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ для довжини хвилі 1300 нм, причому структури вирощувались на підкладках $InP:S$ (001). Вони складаються із десяти періодів нелегованих шарів InP , товщиною 130 нм, та нелегованих шарів $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$, такої ж товщини. Використовуючи запропоновану травильну композицію було одержано кут скосу в межах від $3 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ рад, причому при швидкості травлення, що перевищує 0,3 нм/с, кут скосу може зменшуватись.

Розчинником для бромвмісних травильних композицій може виступати також 10 %-ий водний розчин трилону Б. Так, зразки $InAs$, з висотою нерівностей 0,03-0,05 мкм, обробляли розчином складу $HBr:K_2Cr_2O_7$:трилон Б [1], причому швидкість розчинення становила 0,1-5,5 мкм/хв. Автори рекомендують використовувати дану суміш для хімічного полірування пластин інших напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$.

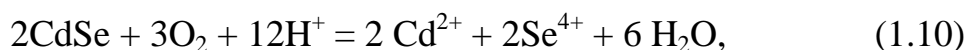
1.2. Хімічна взаємодія халькогенідів металів ІІВ підгрупи з розчинами, що містять бром

Для хімічного травлення та полірування напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ (халькогенідів металів ІІВ підгрупи) досить широко використовуються розчини системи Br_2-CH_3OH , які, очевидно, є універсальною системою травників. У випадку травлення цинк, кадмій та ртуть халькогенідів процеси окиснення є досить складними, оскільки халькогени можуть існувати у вигляді йонів різного ступеня окиснення, а також в елементарному стані.

Авторами роботи [69] встановлено залежності швидкості травлення полярних площин ZnO , ZnS , $ZnTe$, CdS та $CdSe$ в бромметанольному розчині при кімнатній температурі від концентрації броду. Так, швидкість травлення ZnS в

0,5-6 %-ному розчині Br_2 в CH_3OH становила 1-6 мкм/хв., а швидкість травлення CdS та CdSe в 0,2-3 %-ному розчині Br_2 в CH_3OH – 2,5-7 мкм/хв. Показано, що швидкість розчинення аніонної площини, як правило, перевищувала швидкість розчинення катіонної. Побудована залежність швидкості травлення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в 1 %-ному розчині Br_2 в CH_3OH від різниці електронегативностей компонентів, яка свідчить про зменшення різниці в швидкостях травлення аніонної та катіонної площин при зменшенні частки йонного зв'язку в сполуках як вюртцитної, так і сфалеритної структури.

Для травлення, як правило, використовуються розчини бром у органічних розчинниках (метанол, етанол, ДМФА), причому необхідно враховувати, що в спиртових розчинах бром уможливіє хімічну взаємодію компонентів травника. В роботах [19, 70] досліджена степінь взаємодії бром у етанолом та вплив такої взаємодії на травлення монокристалів CdSe . Встановлено, що при зберіганні розчину Br_2 в етанолі в закритому посуді концентрація бром у суттєво зменшується, а кислотність розчину зростає. Склад розчину зазнає найбільших змін за першу годину зберігання, через 4-5 год концентрація Br_2 зменшується в 2 рази, а після 5-6 год зберігання наступна зміна концентрації бром у стає незначною. Окиснення етанолу бромом може відбуватися за однією із реакцій (1.1; 1.2), однак отримані результати [19, 70] свідчать про те, що в розчині, як правило, відбувається реакція 1.2. Під час зберігання бромметанольних розчинів спостерігається аналогічна картина: концентрація Br_2 зменшується, а кислотність розчинів зростає. Результати показали, що швидкість травлення граней (0001) монокристалів CdSe на 20-25 % вище у випадку травника, який витримали протягом 5 год і який містить відповідні кількості кислот. Таким чином, кислоти, які утворюються в розчині (в основному HBr), суттєво впливають на швидкість травлення монокристалів CdSe . Збільшення швидкості розчинення CdSe в бромметанольній травильній суміші в присутності HBr та CH_3COOH , в яких кадмій селенід розчиняється надто повільно, можна пояснити його додатковим окисненням киснем за наступним механізмом:



Ймовірність протікання даного процесу досить висока, оскільки в кислих розчинах окисно-відновний потенціал реакції $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ становить +1,226 В, в той час як її нормальний окисно-відновний потенціал становить +1,087 В. В чистій воді значення окисно-відновного потенціалу Оксигену суттєво нижче (+0,815 В), ніж в кислому розчині, тому процес окиснення CdSe в свіжому травильному розчині практично не помітний. Окисненню CdSe киснем в кислих розчинах сприяє висока розчинність O_2 в C_2H_5OH (44,6 см³/л при 20⁰С), а також утворення кисню при розкладі броматної кислоти, яка є продуктом взаємодії Br_2 з C_2H_5OH . Швидкість травлення сторін А та В монокристалів CdSe практично не відрізняються, але морфологія поверхні цих сторін різна [70]. Таким чином, поряд з Br_2 , хімічно активними компонентами таких травильних композицій є кислоти, що утворюються в результаті взаємодії бромиду з етанолом. Для вивчення співвідношення Cd/Se на поверхні електродів CdSe *n*-типу зразки обробляли в 5%-му розчині Br_2 в C_2H_5OH [71]. При 25⁰С зразки травили протягом 30 с, а потім промивали в CH_3OH . Згідно даних оже-спектрального аналізу співвідношення Cd/Se становить $1 \pm 0,5$.

Травлення CdTe деякими травниками приводить до збагачення поверхні на Те за рахунок утворення його нерозчинних сполук [72]. Так, розчини складу $Br_2:CH_3OH$ та $(Br_2 :CH_3OH)+10$ мг $AgNO_3$ продукують на поверхні ямки травлення, а швидкості розчинення становлять 2,8 та 2,2 мкм/хв відповідно. Після травлення в бромметанольній суміші співвідношення Cd/Te на поверхні складає 1,44, тоді як травлення в розчині з додаванням $AgNO_3$ зменшує це значення до 1,1-1,2. Комбінуванням методів мас-спектроскопії вторинних йонів, еліпсометрії та резерфордівського зворотного розсіювання проведено аналіз поверхневих плівок, утворених після травлення CdTe в 12 %-ному розчині Br_2 в CH_3OH [73]. Протравлені поверхні CdTe виявляються окисненими і на них присутні С, Na, Al, Fe, F, Cl. Деякі з вказаних домішок потрапляють в зразки в процесі вирощування, а деякі вводять спеціально з метою легування. В приповерхневій області присутні також Са, Cu, Cr. Співвідношення Cd/Te на поверхні сколу становить 1,08, а при травленні в Br_2/CH_3OH воно збільшується до 1,58, тобто поверхня містить на 46%

більше кадмію, ніж у випадку стехіометричної поверхні, що підтверджується даними роботи [74]. В порівнянні зі свіжосколотою, протравлена поверхня є менш досконалою в кристалічному відношенні.

Після витримування протравленої поверхні на повітрі товщина поверхневого оксидного шару зростає. За даними вторинної йонної мас-спектроскопії поверхня нарощених плівок містить суміш Te та TeO_2 , а CdO на поверхні CdTe відсутній. Якщо витримувати поверхню після травлення протягом трьох місяців на повітрі, то це приводить до збільшення на ній концентрації телуру на 108 %, що зумовлено дифузією атомів телуру з об'єму кристалічної решітки при взаємодії з киснем. Товщина окисної плівки на свіжообробленій поверхні становить близько 10 Å, а при витримуванні на повітрі вона збільшується згідно рівнянню $d = a + b \lg t$, де t – час витримування зразка на повітрі [73].

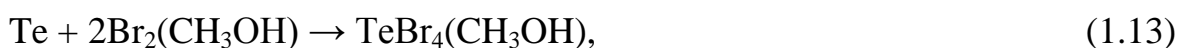
Розчинення CdTe протягом 30 с в суміші 1 об.ч. Br_2 + 1 об.ч. CH_3OH веде до збіднення поверхні на кадмій ($\text{Te}/\text{Cd} = 1,59$) [75]. До того ж телур на поверхні знаходиться як в елементарному вигляді, так і у вигляді TeO_2 , а співвідношення Cd/Te стає рівним одиниці. В результаті травлення CdTe 0,5 %-им розчином Br_2 в CH_3OH в зразках можуть утворюватись у великих кількостях ($1\text{-}4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) вакансії кадмію:



Повне окиснення пояснює утворення поверхневого шару телуру:



товщина якого лімітується реакцією:



При такій обробці на міжфазові характеристики протравленої поверхні сильно впливають поверхневі стани, які, як і плівка телуру, можуть бути видалені під час електрохімічної обробки, що робить цей метод перспективним для підготовки високоякісних напівпровідникових поверхонь CdTe. В 0,1 %-му розчині Br_2 в CH_3OH плівки CdTe розчиняються швидше (0,9-1,14 мкм/хв), ніж монокристали (0,2-0,9 мкм/хв), а в однакових умовах поверхня плівок в більшій мірі та на більшу глибину збіднюється на кадмій. Для досліджень

використовували зразки CdTe *p*-типу, орієнтовані в напрямку [110]. Після травлення максимальна глибина збідненої на Cd області становить 2 нм незалежно від концентрації Br₂ у вихідному розчині. До того ж, чим більша концентрація Br₂, тим швидше встановлюється максимальна глибина даної області. Встановлено, що хімічний стан поверхні залежить від промивання. На поверхні непромитих зразків присутній бром, що зумовлено зростанням вмісту CdBr₂ та TeBr₄. Промивання зразків протягом 20 хв веде до подальшого збіднення поверхні на Cd завдяки розчиненню CdBr₂ (значення співвідношення Cd/Te зменшується від 0,7 до 0,5). На думку авторів [76] бром дифундує вглиб поверхневої плівки, що обумовлено наявністю границь зерен, по яких і проникає травник. Протравлені та промиті зразки CdTe під час знаходження на повітрі поступово покриваються шаром TeO₂.

Перехід Cd в розчин у вигляді CdBr₂ та збагачення поверхні зразків після обробки на телур (TeBr₄) підтверджено в роботі [77]. Дослідження проводили шляхом випаровування краплини травника на годинниковому склі та наступним елементним аналізом утвореного осаду методом РФЕС. При відновленні гідрогеном протравленої в 2 %-му розчині Br₂ в СН₃ОН площини (111) CdTe значення співвідношення Cd/Te змінюється від 0,44 до 1,07. В [78] за допомогою романівської спектроскопії, а в [79] використовуючи ОЕС на поверхні CdTe після травлення 5 %-ним розчином Br₂ в СН₃ОН також виявлено існування шару Te, товщина якого становить 1-4 нм. Аналогічні результати отримані і в [80, 81], де співвідношення [Cd]/[Te] після травлення CdTe протягом 2 хв в 1 %-му Br₂ в СН₃ОН становить 0,43. В [80] зазначається, що товщина шару Te може досягати 40 Å в залежності від концентрації броду в розчині, а також часу обробки. При травленні поверхні CdTe травником складу 0,1-1 М Cd²⁺ в 1,5 %-му розчині Br₂ в СН₃ОН протягом 1 хв вона ще більше збіднюється на кадмій [82], тобто введення в травник йонів Cd²⁺ сприяє збідненню поверхні кадмієм. Глибина шару збідненого на кадмій становила 30 Å, а значення співвідношення Cd/Te = 0,34.

В [83, 84] також повідомляється про утворення на поверхні CdTe збагаченого на Cd шару після травлення матеріалу в 10 %-вому розчині Br₂ в СН₃ОН

($[\text{Cd}]/[\text{Te}] = 1,58$), причому шар містить домішки Br, O, CH_n . Збагачення на Cd може досягати 47 % в порівнянні із стехіометричним складом CdTe. Окиснений поверхневий телур входить до складу сполуки з брутто-формулою TeO_x ($x \rightarrow 1$), а товщина шару становить 3-10 нм, до того ж Te окиснюється лише на поверхні цього шару (1-2 нм). Таким чином, на поверхні CdTe після травлення утворюється гетероструктура, яку можна подати у наступному вигляді: ізоляційний шар товщиною 0,5-2 нм ($\text{Cd} + \text{TeO}_x + \text{домішки}$) / провідний шар товщиною 6-10 нм ($\text{Cd} + \text{Te}$) / об'єм кристалу. А дослідження авторами [85] поверхні CdTe, протравленої в розчинах $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ та $\text{Br}_2\text{--C}_4\text{H}_9\text{OH}$ показують, що відбувається вимивання Cd внаслідок взаємодії катіона Cd^{2+} з аніоном Br^- і на поверхні утворюється TeO_2 . Бромметанольний травник використовували також для обробки CdTe з метою підвищення чутливості приладів [86]: розчином $1\text{Br}_2 : 200 \text{ CH}_3\text{OH}$ обробляли матеріал протягом 15-75 с з кроком в 15 с.

Для фінішної обробки зразків CdTe в роботі [87] використовували різноманітні травильні композиції на основі броду, а потім досліджували фотолюмінісцентний спектр. Зразки $p\text{-CdTe}$ ($\sim 60 \text{ Ом}$), вирізані з одного кристалу, спочатку обробляли алмазною пастою для видалення шару товщиною 0,25 мкм, промивали в ацетоні, а потім травили в розчинах такого складу: в $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ – 2 хв, в 1 М КОН в бромметанольному розчині – 3 хв та в $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH} + \text{гідразин}$ – 3 хв. Після такої обробки зразки промивали гарячим ($80\text{-}90^\circ\text{C}$) розчином 0,5 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та 2 М NaOH в дейонізованій воді.

Розчинником продуктів, які утворюються під час застосування бромвмісних травників, може виступати і бромідна кислота. Так, для травлення матеріалів, що містять телур, пропонується використовувати суміш насиченого розчину Br_2 в CH_3OH (3-15 об. %) з водним розчином HBr (85-97 об. %) [88] Ця суміш, по суті, являє собою розчин Br_2 в HBr, єдиною відмінністю якого є те, що для зменшення випаровування броду та спрощення процесу приготування травника бром вводять не в елементарному вигляді, а у вигляді насиченого розчину Br_2 в CH_3OH .

Виходячи з результатів експериментальних досліджень була запропонована хімічна різка напівпровідникових матеріалів в 30-40 %-их розчинах Br_2 в HBr [89],

а для полірування поверхні CdTe використовували 8 %-ий розчин Br₂ в HBr [90]. Під час обробки CdTe розчином Br₂ в HBr на його поверхні утворюється плівка товщиною 50-70 Å, до складу якої входять елементарний бром та кадмій броміди [91]. Концентрація телуру по всій глибині плівки залишається постійною, а зміна співвідношення Te/Cd зумовлена зміною вмісту Cd. За даними фізико-хімічного моделювання процесу розчинення CdTe в досліджуваних сумішах кадмій переходить в розчин переважно у вигляді CdBr⁺, а телур – у вигляді H₆TeO₆ та H₄TeO₆²⁻. Телур переходить в розчин лише під дією броду, а кадмій розчиняється як під дією Br₂, так і при взаємодії з HBr. Збільшення концентрації Br₂ веде до того, що в результаті зростання розчинності телуру термодинамічно ймовірним стає одночасна присутність на поверхні CdBr₂ та Te. Під час контакту протравленої поверхні з повітрям стає можливим перехід бромідів в карбонати. Якщо збільшити тривалість відмивання зразків, то з поверхневої плівки вимиваються сполуки кадмію. В області, де концентрація Br₂ в травильній суміші становить 2-22 об. %, швидкість травлення CdTe контролюється дифузією броду до поверхні зразка, а в інтервалі 22-60 об. % - швидкістю розчинення плівки утворюваних продуктів реакції [91]. Наявність елементарного телуру на поверхні CdTe та твердих розчинів Cd_xHg_{1-x}Te (x = 0,16-0,3) після розчинення цих напівпровідникових сполук в розчинах системи Br₂ – HBr підтверджена авторами [92]. Для дослідження використовували низькоомний блочний CdTe, синтезований сплавленням кадмію та телуру, а також монокристалічний Te і полікристалічний Cd. В роботі проводилося вимірювання електродних потенціалів саморозчинення. Так, при вивченні концентраційної залежності потенціалів електродів з Cd, Te та CdTe було встановлено, що в розчинах Br₂ в HBr телур заряджається позитивно. Це свідчить про позитивне значення E° в даних розчинах. Оскільки ізобарно-ізотермічний потенціал ΔG° процесу Te⁴⁺ + 4e = Te° описується рівнянням ΔG° = -zFE°, то при E° > 0 ізобарно-ізотермічний потенціал повинен бути від'ємним. Тому рівновага в процесі розчинення буде зміщена в бік утворення елементарного телуру, тобто відновлення телуру може протікати самовільно. Ці припущення були підтверджені експериментально:

занурена в насичений телуrom 1 %-ий розчин Br_2 в HBr пластинка CdTe вкривалася шаром телуру.

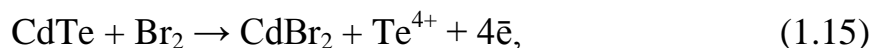
В результаті проведення кількісних вимірювань встановлено, що для повної взаємодії 1 моль CdTe необхідно 3 моль Br_2 . Тому стає очевидним, що взаємодія CdTe з Br_2 відбувається згідно рівняння:



Однак враховуючи той факт, що поверхня CdTe , яка обробляється в бромвмісних травниках, збагачується елементарним телуrom, можна зробити висновок, що механізм взаємодії CdTe з Br_2 дещо складніший. Він має змішаний характер і включає перебіг двох процесів: хімічного та електрохімічного.

Процес розчинення починається з протікання стадії, яка описується рівнянням (1.14). Приповерхнева область дифузійного шару травника насичується йонами Te^{4+} , що робить можливим включення електрохімічного механізму розчинення CdTe . На зануреній в травник пластинці CdTe формуються області мікрокатодів та мікроанодів, причинами виникнення яких на думку авторів можуть бути кристалографічна неоднорідність CdTe , забруднення його поверхні, флуктуація концентрації травника та ін. Катіони Te^{4+} , які виділяються на мікрокатадах компенсують негативний заряд. Однак в зв'язку з тим, що між Te та CdTe існує різниця потенціалів, формується гальванічна пара, в якій Te , що викристалізувався на мікрокатоді, буде виступати катодом, а CdTe , що розчиняється – анодом. Реакції, які відбуваються на мікроелектродах, можна записати таким чином:

На анодних ділянках (поверхня CdTe):



а на катодних ділянках (поверхня телуру, що виділився):



Загальна схема розчинення CdTe в розчинах Br_2 в HBr аналогічна схемі розчинення InSb в таких же розчинах (рис. 1.2). Потрібно відмітити, що така ж схема може бути використана і для пояснення розчинення інших напівпровідникових телуридів в бромвмісних травниках. Телур, який виділяється

на поверхні CdTe, не викликає його пасивації, оскільки при надходженні свіжих порцій травника він розчиняється. При ХМП, коли дифузійний шар має мінімальну товщину, цей процес протікає досить швидко. Потрібно відзначити, що для попередження інтенсивного виділення Te на поверхні CdTe слід використовувати свіжі травники, а відмивання проводити швидко, уникаючи затримки розчину травильної композиції на поверхні, яка оброблюється. Для попередження утворення елементарного телуру на поверхні необхідно використовувати травники, в яких електродний потенціал CdTe був би вищий за електродний потенціал Te. Зменшити виділення Te на поверхні може також зв'язування йону Te^{4+} в комплексні сполуки або використання електрохімічного травлення.

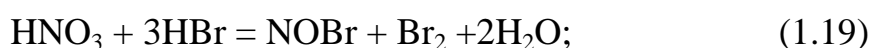
Необхідно відмітити, що Te може утворюватись на поверхні CdTe і в результаті розчинення CdTe в 40 %-ій HBr:



Однак процес розчинення CdTe в HBr протікає дуже повільно.

Таким чином, розчинення CdTe в бромвмісних травниках включає два спряжені механізми: хімічне розчинення з утворенням CdBr_2 і TeBr_4 та електрохімічне з виділенням елементарного телуру.

Хімізм та кінетика розчинення CdTe в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-H}_2\text{O}$ [93,94] суттєво відрізняються в залежності від вмісту HBr в розчині. В суміші $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ відбувається взаємодія компонентів з виділенням елементарного броду, який або розчиняється в надлишку HBr, утворюючи травильні композиції, подібні за складом з розчинами системи $\text{Br}_2\text{-HBr}$, або при $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] > 1$ кількість елементарного броду, який виділяється під час протікання наступних реакцій:



перевищує його максимальну розчинність і частина Br_2 взаємодіє з HNO_3 , утворюючи оксигенвмісні кислоти броду, або виділяється з розчину. При такому

співвідношенні (область нестабільних розчинів) на поверхні CdTe взаємодія між HBr та HNO_3 проходить значно швидше, ніж в об'ємі. В цьому випадку, можливо, відбувається окиснення пластин не лише елементарним бромом, але і високоактивними проміжними продуктами.

Результати комп'ютерного моделювання розчинення CdTe при співвідношенні $\text{HNO}_3/\text{HBr} = 20$ свідчать про те [91], що в порівняння з HNO_3 введення невеликих кількостей HBr змінює хід взаємодії за рахунок появи в розчині броду. Збільшення концентрації броду при переході від поверхневого шару в об'єм розчину веде до того, що телур, який переходить в розчин в межах поверхневого шару у вигляді TeO_4^{2-} , в об'ємі розчину знаходиться у вигляді H_6TeO_6 (в результаті гідролізу TeBr_6^{2-}), а на поверхні утворюються CdTeO_3 , CdTe_2O_5 та Te. Швидкість розчинення CdTe в цьому розчині (~ 150 мкм/хв) – одна з найвищих серед розчинів систем $\text{HNO}_3\text{--HNaI}$.

Якість підготовленої поверхні монокристалічних зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є критичним параметром під час виготовлення на їх основі різноманітних пристроїв. В роботах [95, 96] твердий розчин $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ був вирощений методом Бріджмена під високим тиском. Зразки, були протравлені в 5%-му Br_2 в CH_3OH [97, 98, 99, 100] для визначення електронних рівнів, а нелеговані розчини $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0,2; 0,3; 0,4; 0,04$) травили в 0,5%-му розчині Br_2 в CH_3OH перед проведенням епітаксії для отримання структур $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [101, 102]. Аналогічна обробка проводилась на $n\text{-CdTe}$ [103, 104] перед металізацією сріблом або золотом. При травленні CdTe та $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ в 2%-му розчині Br_2 в CH_3OH [105, 106, 107] поверхневий шар збагачується телуром. Авторами [108] встановлено, що при додаванні молочної кислоти до стандартного бромметанольного травника властивості детекторів рентгенівського та γ -випромінювання покращуються. Зразки після механічної обробки пудрою Al_2O_3 (розмір зерна 0,5 мкм) та ультразвукової очистки в ацетоні травили в 5 %-му розчині Br_2 в метанолі [101, 109] або в 2 %-му Br_2 в 20%-му розчині молочної кислоти в ЕГ [110]. Після травлення зразки промивали в CH_3OH . Швидкість травлення при кімнатній температурі в 2-10 %-их розчинах Br_2 в MeOH становила

50 мкм/хв. Інші автори зразки $n\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0,1-0,2$) розчиняли в бромметанольних розчинах протягом 1-5 хв [111], а травлення сполуки в розчинах Br_2 в ЕГ є оптимальним і значно підвищує вихід якісних детекторів [112]. Пасивація $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ у водному розчині H_2O_2 протягом декількох хвилин була запропонована після травлення в розчині $\text{Br}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ [113].

Дані про теплоти утворення свідчать про те, що тверді розчини $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при відсутності окисника термодинамічно стійкі в воді та метанолі [114]. В присутності окисників (Br_2 , H_2O_2 , HNO_3) тверді розчини $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ окиснюються до розчинних бромідів або оксидів. З урахуванням величини ентальпії утворення бром повинен краще взаємодіяти з Cd, ніж з Hg чи Te. Термодинамічні розрахунки показали, що стабільними фазами при окисненні $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ можуть бути суміші відносно нерозчинних телуритів HgTeO_3 та CdTeO_3 . Оксигенвмісні окисники повинні бути ефективними для видалення з поверхні твердих розчинів телуру, а присутність Hg проявляє стабілізуючий вплив на швидкість реакції взаємодії. Одним з найбільш очевидних проявів впливу Hg на зменшення швидкості окиснення є те, що HgTe та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ з великим вмістом Hg з нітратною кислотою не взаємодіють, тоді як CdTe помітно реагує з HNO_3 . Експериментальні результати свідчать, що під час обробки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ бромметанольним травником на поверхні утворюється шар телуру товщиною $0,7 \pm 0,05$ нм, який може бути частково видалений в процесі промивання в NaBH_4 [114]. Якщо обробляти дану поверхню в 10 %-му розчині HCl , H_2O або 1М KOH ($\text{pH} = 1, 7$ та 14 відповідно), то при цьому з нею не відбувається ніяких змін. Показано, що ані розчини $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, ні NaBH_4 не приводять до помітних змін концентрації дефектів в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$: Cd та Hg на оброблюваній поверхні не виявлено. Розчинність продуктів, що утворюються, змінюється із зміною pH середовища. Велика різниця в розчинності TeO_2 та CdO , що може досягати 10^{10} , спостерігається при $\text{pH} = 5,5$ та 11 . Тому, якщо продуктами окиснення є суміш оксидів, при $\text{pH} = 5$ спостерігається тенденція до зменшення товщини поверхневої оксидної плівки, а при $\text{pH} = 11$ – навпаки, товщина плівки збільшується. Оксидна плівка на поверхні CdTe – це не механічна суміш оксидів TeO_2 та CdO , а

стехіометрична сполука, в якій всі три елементи присутні в фіксованому співвідношенні [114]. Такими сполуками можуть бути телурити CdTeO_3 або CdTe_2O_5 . При переході від CdTe до HgTe пористість поверхневої плівки зростає, що зумовлено утворенням на поверхні крім нерозчинного HgTeO_3 , добре розчинної при $\text{pH} = 11$ сполуки. Складовою частиною такої сполуки повинен бути TeO_2 , який є добре розчинним в даних умовах.

Залежність зменшення товщини від концентрації бромметанольного травника та швидкості його подачі досліджено в роботі [115]. Для зразків $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ товщиною 10 мм застосували комбіновану обробку (механічну та хімічну), хіміко-механічне зменшення товщини та шліфування, яке називається травленням на текстильному матеріалі. Спостереження ходу залежності глибини нерівностей від концентрації травника дає можливість знайти оптимальні умови обробки. Такими є початкова обробка зразка в розчині з високою концентрацією травника (наприклад, 2,5 %-ий розчин Br_2), та фінішна обробка при низьких концентраціях (0,5 %-ий розчин Br_2). Впливу подачі травника на нерівності шайби авторами не встановлено. Найкращі результати було отримано при подачі травника із швидкістю 3,5 мл/хв, причому наступне збільшення швидкості подачі суттєво не впливає на якість поверхні (швидкість розчинення не перевищувала 20 мкм/хв при товщині зразка близько 100 мкм). Аналіз поверхні $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ після її обробки спочатку в розчині $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ з концентрацією броду в інтервалі від 0,001 до 10 об. %, а потім за допомогою ХМП, проводили з використанням РФС [116]. Мінімальна концентрація розчину $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ (0,001 об.%) забезпечувала швидкість травлення порядку 0,1 нм/с. Встановлено, що ХМП $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ розчином $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ дозволяє отримати дзеркальну поверхню, причому хімічний склад поверхні наближається до хімічного складу об'єму пластин. В роботі [117] вивчалась кінетика розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в суміші $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$. У випадку гетерогенної хімічної реакції (при збереженні постійної площі поверхні розподілу) рівняння швидкості можна подати як: $d[M^{n+}]/dt = k'[Br_2]^y$, де k' - експериментальне значення константи швидкості, $[Br_2]$ - концентрація броду в розчині, $[M^{n+}]$ - концентрація елементу в розчині. Значення k' визначали за

тангенсом кута нахилу прямої $\ln(c/c_0) = f(t)$. Взаємодію вказаних речовин вивчали при концентраціях бромиду, які наближено дорівнювали концентраціям Cd та Hg в умовах підконтрольного перемішування. В результаті одержали наступні значення констант швидкості та порядків реакції хімічної взаємодії Cd, Hg та Te з розчином бромиду в метанолі:

$$K_{\text{Hg}} = (2,9 \pm 0,5)10^{-3} \text{ с}^{-1} \text{ (псевдоперший порядок);} \quad (1.21)$$

$$K_{\text{Cd}} = (2,5 \pm 0,6)10^{-3} \text{ с}^{-1} \text{ (псевдоперший порядок);} \quad (1.22)$$

$$K_{\text{Te}} = (8,4 \pm 1,1)10^{-3} \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1} \text{ (псевдодругий порядок).} \quad (1.23)$$

Таким чином, швидкості взаємодії Cd та Hg з розчинами $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ в межах похибки приблизно однакові і набагато перевищують швидкість взаємодії Te. Така поведінка телуру свідчить про те, що Te взаємодіє з бромметанольними розчинами за іншим механізмом. Під час взаємодії $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,225$) з бромметанольним розчином константи швидкості реакцій по окремих компонентах мають наступні значення (в $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$): $k_{\text{Te}} = 5,3 \cdot 10^{-8}$; $k_{\text{Hg}} = 1,8 \cdot 10^{-7}$; $k_{\text{Cd}} = 5,3 \cdot 10^{-7}$. Такі величини константи швидкості свідчать про анізотропність поверхневої реакції: в розчин найшвидше переходить Cd, а найповільніше – Te. Травильну композицію складу $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{Br}_2 = 60 : 25 : 90 : 5 : 0,1$ використовували для розчинення $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [118]. Зразки, як правило, витримували в розчині протягом 20-60 с при температурі в 20°C . Діаграми склад травника - швидкість травлення (діаграми Гіббса) в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HBr-H}_2\text{O}$ були побудовані для CdTe, Te, HgTe та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [93]. Встановлено, що в Hg-вмісних сполуках визначальну роль відіграє не Te, а Hg, до того ж особливо помітна різниця в швидкості розчинення в збагачених HNO_3 розчинах. Після обробки HgTe та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ у вказаних розчинах на поверхні утворюється HgBr_2 , який в водних розчинах гідролізується до HgO, що призводить до пасивації поверхні кристалу. Товщина пасивуючої плівки тим менша, а розчинність кристалу тим більша, чим менше HNO_3 знаходиться в складі травильної композиції.

1.3. Висновки з літературного огляду

Аналіз літературних даних по характеру фізико-хімічної взаємодії бромвмісних розчинів з напівпровідниковими сполуками типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$ свідчить про те, що для хімічної обробки вказаних напівпровідникових матеріалів використовується багато різноманітних розчинів, до складу яких входить бром або його сполуки. Однак механізм взаємодії встановлено лише в окремих випадках, що не дає можливості оптимізувати склад травильних композицій та технологічні режими хімічного травлення. Крім того, для хімічної обробки вищезгаданих напівпровідникових сполук майже не використовується бромвиділяючі розчини, тобто такі розчини, в яких бром виділяється в результаті взаємодії компонентів травильної композиції. Серед великої кількості робіт, присвячених проблемам хімічної підготовки поверхні напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$, своєю фундаментальністю та науковим підходом до розробки нових травильних композицій, оптимізації їх складів та технологічних режимів відрізняються роботи, що виконувалися і продовжують виконуватися в Інституті фізики напівпровідників НАН України [119, 120, 121, 122]. Зокрема, на час постановки даної роботи запропоновано використовувати бромвиділяючі розчини для хімічної обробки InAs, CdTe та твердих розчинів на його основі. Що ж стосується інших напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$, то для їхньої обробки такі розчини практично не використовувалися. Саме тому перед нами була поставлена задача по розробці бромвиділяючих травильних композицій для InSb та GaAs, а також по розширенню асортименту таких композицій для InAs.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Механічна обробка поверхні напівпровідників перед хімічним травленням

Напівпровідникові пластини, що застосовуються для формування приладів електронної техніки повинні бути досконалими за атомною будовою і мати високу точність геометричних параметрів, для чого необхідно розробляти оригінальні технології механічної, хіміко-механічної та хімічної обробки монокристалічних зразків та плівок.

Напівпровідникові монокристали, як правило, пружні, тобто проявляють властивості з відносно малою пластичною складовою. Тому їх механічна обробка в більшості випадків супроводжується крихким руйнуванням. В результаті одночасної дії на поверхню напівпровідника великої кількості зерен абразиву в приповерхневих шарах утворюється густа сітка тріщин з приблизно однаковою глибиною, які можуть перетинатися між собою. Суміжні тріщини обмежують невеликі об'єми напівпровідникового матеріалу, які досить легко виколуються під дією дотичних навантажень з боку абразивних зерен. Процес абразивної обробки напівпровідників зводиться, фактично, до виколування ослаблених частинок матеріалу. Такий характер носить обробка зв'язаним і вільним абразивом, коли використовують порошки з розміром зерен понад декілька мікрометрів, тобто при різці та шліфуванні [123].

Недосконалість кристалічної структури створює додаткові труднощі при механічній обробці. Так, при деяких умовах розрізання зливків на пластини неоднорідність окремих ділянок матеріалу проявляється в тому, що якість одержаної поверхні є різною. Низька межа пластичної деформації InAs, InSb та GaAs обумовлює необхідність шліфування при малих навантаженнях і тисках на зразок (2-4 кПа), оскільки їх підвищення викликає значне збільшення R_z поверхні,

а також веде до сколювання. Крім того відомо, що при шліфуванні досліджуваних матеріалів, товщина порушеного шару істотно залежить від діаметру зерна абразиву [124].

Зразки із вирощених монокристалічних зливків вирізали за допомогою струнної різки з алмазним напиленням, причому струна змочувалась дистильованою водою. Для дослідження використовували зразки розміром $\sim 5 \times 5 \times 1$ мм., а для шліфування поверхні після різки – абразивні порошки марок М10 та М5. Шліфувальні суміші готували у вигляді водних суспензій абразивних порошоків з етиленгліколем або етиловим спиртом. Для видалення приповерхневих структурно-дефектних шарів, що утворюються при різці та шліфовці, проводили механічне полірування зразків. Механічно поліровані поверхні займають проміжне положення між шліфованими і травленими: товщина порушеного шару в них є близькою до товщини порушеного шару травлених поверхонь, а його структура подібна до структури порушеного шару при шліфуванні. Під час полірування використовують абразивні порошки переважно субмікронних фракцій і відносно малі контактні навантаження, тому в результаті послідовно видаляються пластично деформовані приповерхневі мікрооб'єми [125]. Нами проводилось полірування на алмазних пастах марок АСМ 7/5, потім АСМ 3/2 і АСМ 1/0 із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву.

Міжопераційна очистка застосовується для видалення з поверхні забруднень на різних стадіях виготовлення робочих елементів напівпровідникових пристроїв: після різки, шліфовки, механічної та хіміко-механічної поліровки. Спочатку видаляються фізичні або механічні забруднення (порошинки, частинки абразивних і металічних матеріалів та волокон, напівпровідника, що викришився). Органічні забруднення (змазки, клеї, рештки суспензії, відбитки пальців та ін.) остаточно видаляються в процесі знежирювання в органічних розчинниках.

Міжопераційну очистку пластин InAs, InSb та GaAs проводили після кожного етапу механічної обробки поверхні. Так, після різки, шліфування вільним абразивом і механічного полірування залишки шліфувальної суспензій,

частинки матеріалу, бруд і т. і. видаляли за такою технологічною схемою: промивка зразків у дистильованій воді із додаванням поверхнево-активних речовин; промивка у дистильованій воді; знежирювання в етиловому спирті; знежирювання у ацетоні; висушування в потоці сухого повітря.

Механічно полірована поверхня InAs, InSb та GaAs стабільна в часі, однак вона не є структурно досконалою, в зв'язку з чим перед дослідженням з поверхні пластин видаляли шар товщиною 50 - 80 мкм в травнику того ж складу, у якому в подальшому проводили процес травлення чи хіміко-динамічного полірування.

2.2. Дослідження кінетики розчинення напівпровідників

Процеси хімічного розчинення напівпровідників досліджували, вивчаючи залежності швидкості травлення від температури, швидкості перемішування розчину та складу травника. Це вимагало створення стабільних і відтворюваних гідродинамічних та температурних режимів.

Відтворювані гідродинамічні умови обтікання пластини травником досягалися за допомогою диску, що обертається, який забезпечував однакову доступність поверхні в дифузійному відношенні, можливість точного розрахунку дифузійного потоку, а також стаціонарний режим роботи [126, 127, 128]. Однак метод “класичного” диску, що обертається, у зв'язку з великою витратою напівпровідникового матеріалу (пластину вирізають у формі круглої шайби, центр якої суміщають з віссю обертання) виявився неприйнятним для наших досліджень. Нами використовувалася установка на основі дискового електроду з кільцем, що широко застосовується в електрохімії і в якій реалізується один із варіантів диску, що обертається - так званий “лакований” диск.

Густина дифузійного потоку на “нелакованій” частині диску визначається формулою [129]:

$$j = D (\partial C / \partial Z)_S = \begin{cases} 0, r < r_{1,0} \\ D C_S / \delta_D, r \geq r_{1,0} \end{cases} \quad (2.1)$$

де r – відстань до осі обертання, а $r_{l,0}$ – радіус “лакованої” частини диску.

Товщина граничного дифузійного шару для “лакованого” диску також залежить від відстані до осі обертання r_i та описується формулою:

$$\delta_D = 1,63 (v/\omega)^{1/2} (D/v)^{-1/3} [1-(r_{l,0}^3/r^3)]^{1/3} \quad (2.2)$$

На периферійній частині диску ($r \gg r_{l,0}$) товщина граничного дифузійного шару прямує до постійного значення, яке рівне:

$$\delta_{D\infty} = 1,63 (v/\omega) (D/v)^{-1/3} \quad (2.3)$$

Для подібності гідродинамічних умов потоків необхідною і достатньою умовою є рівність відповідних їм чисел Рейнольдса ($R_l = r^2 W/v$). В проведених нами дослідах завжди використовували один і той самий диск, а зміну в'язкості розчину компенсували зміною швидкості обертання диску. При швидкості обертання 150 хв^{-1} для дисків з $r = 60-70 \text{ мм}$ у водних розчинах числа Рейнольдса не перевищують 3500-4000, тобто зберігається ламінарність потоку травника і справедливність формул (2.1) та (2.2)

Для дослідження кінетики і механізму розчинення напівпровідників, розмежування характеру перебігу реакцій, їх стадій і визначення лімітуючих процесів використовували методику диску, що обертається і відповідний пристрій для практичної її реалізації (установка хіміко-динамічного полірування) (рис.2.1).

Зразки наклеювали на кварцеві або тефлонові підкладки за допомогою піцеїну. Товщину підкладок вибирали таким чином, щоб поверхня кристалу, який розчиняється, і поверхня фторопластового тримача знаходились у одній площині. Підкладки утримувались в заглибинах зовнішнім широким кільцем (8 – 12 мм), що дозволяло уникати крайових турбулентних потоків.

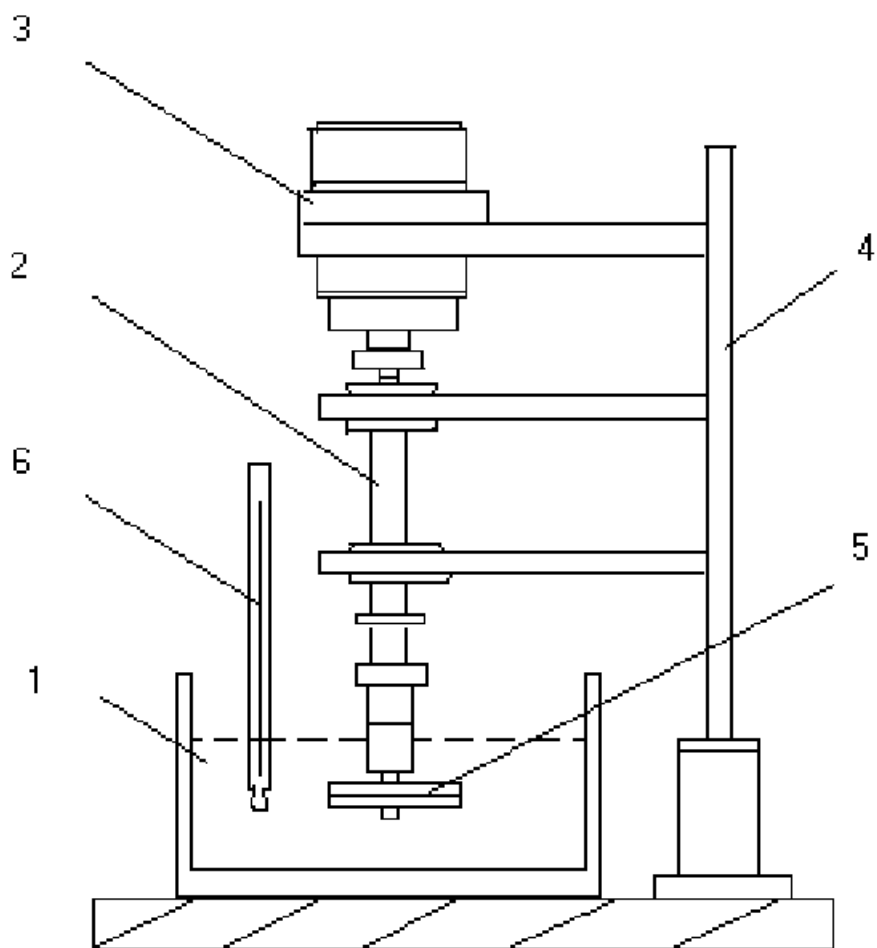


Рис. 2.1. Пристрій для дослідження кінетики розчинення напівпровідників методом диску, що обертається:

1 – ємкість з травником; 2 – вал електродвигуна; 3 – електродвигун; 4 – стійка ; 5 – диск з закріпленими зразками; 6 – термометр.

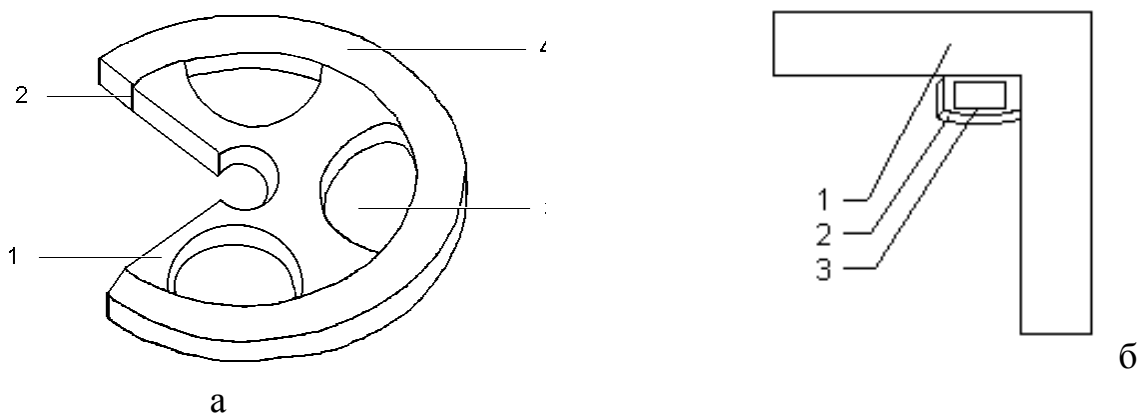


Рис. 2.2. Диск для розміщення зразків (а): 1 – підставка; 2 – зовнішнє кільце; 3 – заглиблення для зразка; 4 – з'єднання підставки з зовнішнім кільцем; та шаблон для вимірювання товщини пластин (б): 1 – шаблон; 2 – підкладка; 3 – пластина, що досліджується

Основну роль у визначенні характеру процесу відіграє залежність швидкості розчинення напівпровідника від швидкості обертання диску в координатах $v \sim \gamma^{1/2}$, де v – швидкість травлення, γ – швидкість обертання диску. Графічна побудова такої залежності дозволяє визначати характер процесу розчинення (рис. 2.3), а також виключати вплив на швидкість та характер процесу хімічного травлення таких побічних ефектів, як каталіз, пасивація та інші, що мають місце при розчиненні напівпровідника. Якщо швидкість реакції визначається міжфазним перетворенням і вона не залежить від швидкості перемішування рідкої фази (рис. 2.3, область II, крива 2), то гідродинамічний рух рідини в умовах дослідів не є суттєвим. Якщо ж процес протікає у дифузійній або змішаній області (рис. 2.3, області I і III), то гідродинамічні умови перемішування рідини є визначальними. У цьому випадку недотримання певних вимог гідродинаміки або застосування довільних умов перемішування (мішалкою, зануренням, вібрацією і т.д.) приводить до великої похибки досліду та невідтворюваності результатів і ускладнює визначення лімітуючих стадій процесу.

Оскільки швидкість розчинення може бути виражена рівнянням:

$$v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0) \gamma^{-1/2}, \quad (2.4)$$

де k – константа швидкості реакції; C_0 – концентрація активного компонента; D – коефіцієнт дифузії компонента в розчині; a – стала, то особливо ефективною є побудова залежностей швидкості травлення від швидкості перемішування в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$. При процесі, що лімітується стадією дифузії і сприяє формуванню полірованої поверхні, така залежність прямує в початок координат (рис. 2.4, пряма 1), оскільки перший член рівняння (2.4) стає рівним нулю. При збільшенні ролі поверхневої (хімічної) реакції в загальному процесі кут нахилу (прямі 3) стає меншим, а у випадку лімітування процесу хімічною реакцією пряма стає паралельною осі абсцис (пряма 4), оскільки в цьому випадку вже другий член рівняння (2.4) дорівнює нулю. При змішаному механізмі процесу пряма або її

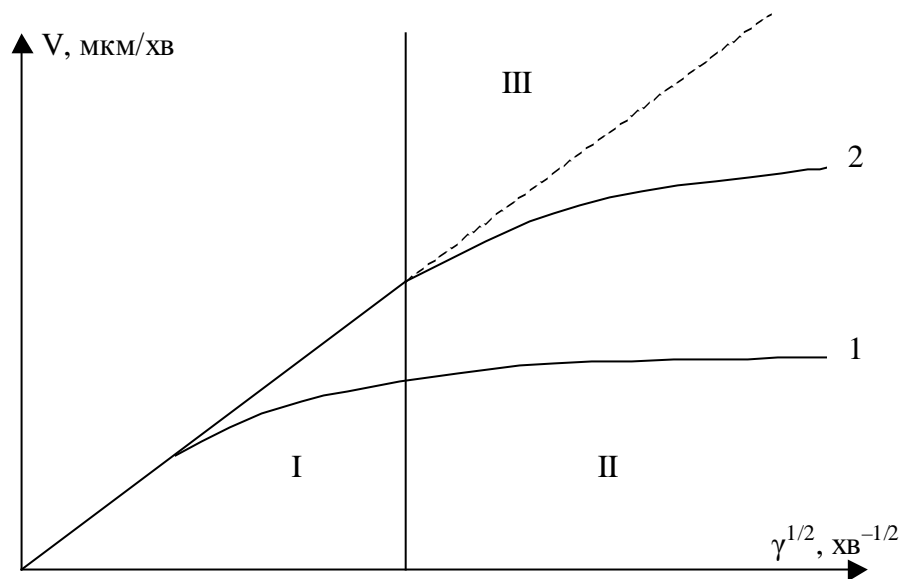


Рис. 2.3. Залежність густини швидкості розчинення (v) від числа обертів диску ($\gamma^{1/2}$): I – змішаний, II – кінетичний, III – дифузійний механізм розчинення.

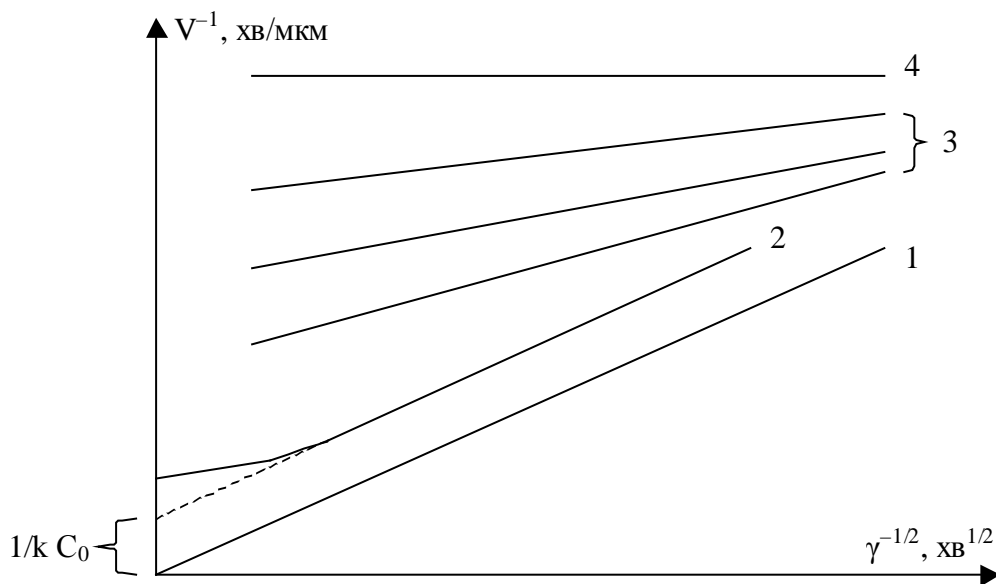


Рис. 2.4. Залежність густини швидкості розчинення (v^{-1}) від швидкості перемішування розчину ($\gamma^{-1/2}$).

екстраполяція (пряма 2) відтинає на осі ординат відрізок, який дорівнює $1/kC_0$.

Температурна залежність швидкості розчинення описується рівнянням Арреніуса:

$$v = C_3 e^{-E_a/RT}, \quad (2.5)$$

Для підтвердження даних, отриманих із залежностей швидкості травлення від швидкості обертання диску, будуються також залежності швидкості розчинення напівпровідника від температури розчину в координатах $\ln v \sim 1/T$, за допомогою яких визначають уявну енергію активації процесу (E_a). Припускають, що E_a травлення для процесів, що лімітуються стадією дифузії, не перевищує 25-30 кДж·моль⁻¹, тоді як E_a процесів розчинення, що обмежуються швидкістю хімічної реакції, може значно перевищувати величину 30-35 кДж·моль⁻¹ [130].

Для забезпечення стабільних температурних режимів травлення пластин проводили в термостатованій комірці, в якій витримували розчин протягом 40-60 хв (точність складала $\pm 0,5$ К).

Швидкість травлення визначали по зменшенню товщини кристалу [131] за допомогою годинникового індикатора ІЧ - 1 з точністю ± 0.5 мкм. Час травлення вибирали таким чином, щоб за одну обробку знімалось 20-50 мкм матеріалу. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в товщині не перевищувала 5 %). Для того, щоб індикатор попадав в одну й ту ж точку пластини, застосовували спеціальний шаблон (рис. 2.2, б), який встановлювали на вимірювальний столик годинникового індикатора. Шляхом послідовного суміщення кутів підкладки можна було проводити чотири вимірювання в одних і тих же точках у центральній частині пластини. Перед проведенням експериментів з поверхні пластин видаляли 100-150 мкм порушеного при механічній обробці шару в травильному розчині того ж складу, в якому проводився процес наступного травлення матеріалу. Після травлення зразки промивали дистильованою водою.

2.3. Оптимізація складу травника за допомогою математичного планування експерименту

При дослідженні процесу розчинення особливе значення має як вибір компонентів травника, так і підбір їх співвідношення. Систематизувати вибір співвідношення компонентів розчину дозволяє побудова діаграм склад - властивість. Для побудови таких діаграм можна використовувати метод сімлексних ґраток Шеффе [132, 133, 134], який є одним із варіантів математичного планування експерименту і дозволяє значно скоротити число досліджень, необхідних для вивчення багатокомпонентних систем.

В основу методу покладено розташування експериментальних точок у вузлах сімлексних ґраток у тих випадках, коли властивості розчинів залежать від складу, а не від їх кількості. Результати досліджень представляють у вигляді емпіричних рівнянь, що не потребують складних геометричних побудов і дозволяють визначати властивості розчинів безпосередньо за допомогою розрахунку. При цьому враховуються властивості геометричних фігур, за допомогою яких зображають склад багатокомпонентної системи:

- 1) склад q -мірної системи задається $(q - 1)$ -мірним сімлексом;
- 2) кожній фазі або комплексу фаз, що знаходяться у рівновазі, відповідає певний геометричний образ або своє рівняння (принцип відповідності);
- 3) при безперервній зміні складу системи безперервно змінюються і її властивості, і рівняння, яке зв'язує ці величини, також є неперервним (принцип неперервності).

Будь яку неперервну функцію такого роду можна розкласти в ряд Тейлора, і зміна властивостей розчинів може бути виражена поліномом від значень незалежних змінних x_1, \dots, x_q , де x_i - кількість i -того компоненту в суміші. В результаті залежність швидкості травлення від складу травника в трьохкомпонентній системі буде виражена функцією $y = f(x_1, x_2, x_3)$, яку будують на основі експериментальних даних по визначенню швидкості розчинення в точках сімлекс-ґраткових планів. Основною передумовою методу сімлексних

граток є нормування суми незалежних змінних - концентрацій компонентів розчину (сума концентрацій всіх компонентів дорівнює 1). Ця вимога значно полегшує задачу побудови поверхонь відгуків в багатокомпонентних системах, коли доводиться застосовувати складні поліноми.

У випадку q -компонентної системи найбільш доцільно при оптимізації складу травників використовувати рівняння четвертої степені, коефіцієнти якого визначаються на основі результатів експериментів вимірювання властивостей (напр., швидкості травлення) в точках планів Шеффе. Деякі з варіантів сімлексних ґраток для одержання наближення різних степенів приведено на рис. 2.5, а число експериментів для одержання того чи іншого наближення для деяких багатокомпонентних систем подано в табл. 2.1.

На кривих залежності склад травника – швидкість травлення практично для всіх систем існує область пасивації. Швидкість травлення в таких точках дорівнює нулю, тим самим порушується принцип відповідності і неперервності. Якщо точки планів Шеффе попадають в пасивуючу область, то такий формальний підхід приводить до сильного викривлення залежності. Крім того, багатьох дослідників цікавлять області складів, властивості яких попадають в інтервал $y_1 \leq y \leq y_2$. Для зображення таких областей спочатку розраховують емпіричне рівняння для всього інтервалу концентрацій, що вивчається, і розв'язуючи його, знаходять області, в яких $y \leq 0$ (області пасивації), $y \leq y_1$ і $y \geq y_2$ для дослідження складів, властивості яких знаходяться в інтервалі, що цікавить дослідника. Це рівняння лише наближено описує реальні залежності. Тому в подальшому необхідно виділяти області складів травника, що є цікавими для дослідника, і будувати для них нові сімлекс-ґраткові плани.

Швидкість травлення є однією із основних, але не єдиною характеристикою травника. При підборі складу поліруючого травника необхідно враховувати також шорсткість отримуваної поверхні, а в деяких випадках цікавим є ступінь забруднення поверхні і стехіометрія поверхневого шару. Тому для повної характеристики травника необхідно в точках сімлекс-ґраткового плану вивчити

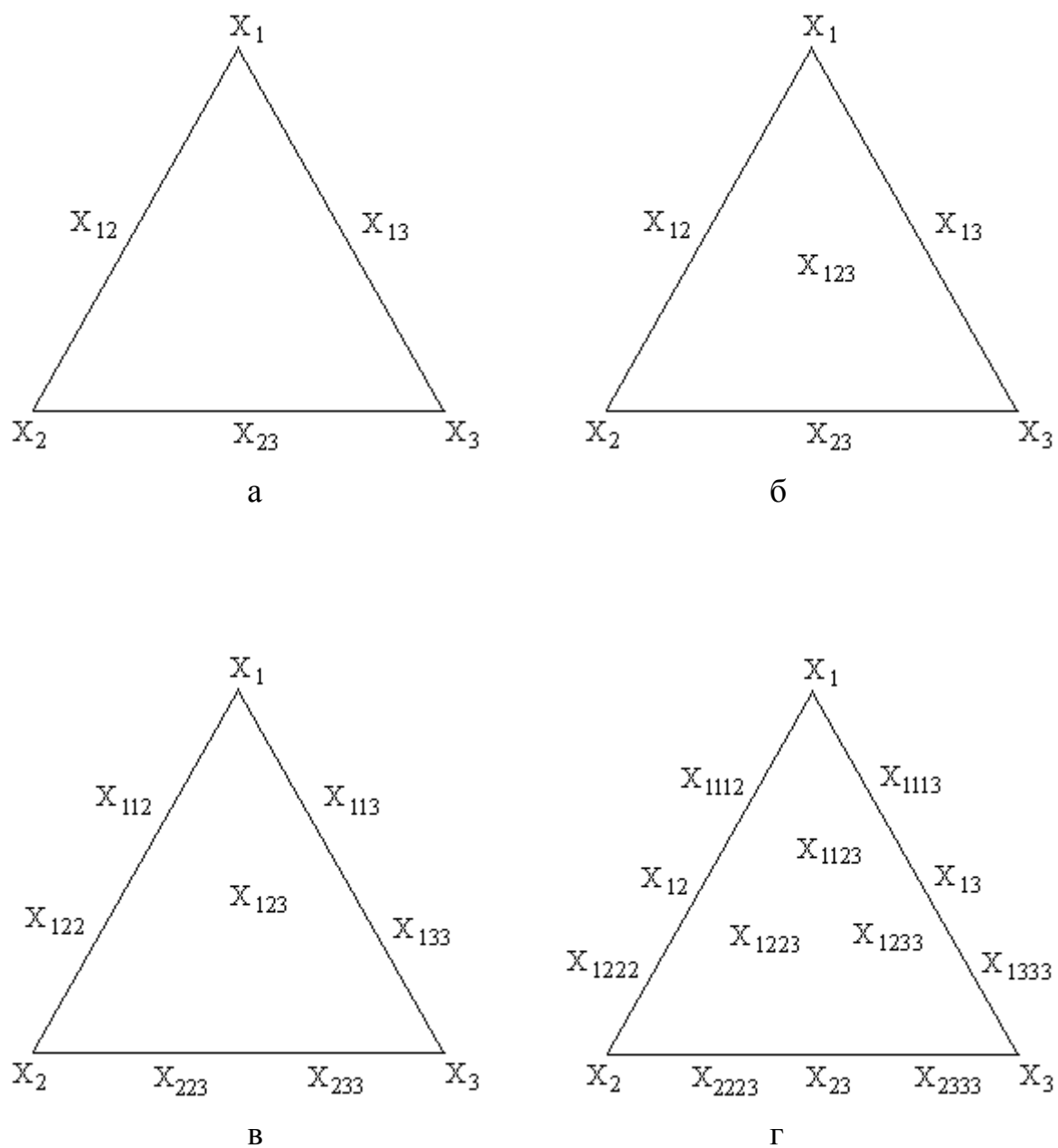


Рис. 2.5. Сімплекс-граткові плани (плани Шеффе) для побудови квадратичного (а), неповного кубічного (б), кубічного (в) і четвертої степені (г) наближень

де $\Delta y = |y_{\text{експ}} - y_{\text{розрах}}|$; n – число дослідів; $\sigma_{\bar{y}}$ – середньоквадратична похибка дослідів; ξ – величина, що залежить від положення точки на концентраційному трикутнику (визначається з контурних карт [135, 136]; l – число контрольних точок; f – число ступенів свободи при визначенні дисперсії дослідів; α – довірчий рівень (0,05). Кількість точок для перевірки і область, де вони розташовані, вибирається не випадково, а в найбільш цікавій для дослідника області.

Методом математичного планування на сімплексі побудовано всі приведені в роботі залежності склад травника – швидкість травлення та проведена оптимізація складів травильних композицій для обробки поверхонь InAs, InAs(Sn), GaAs і InSb.

Наведемо приклад послідовної побудови емпіричної функції, що описує залежність склад травника – швидкість травлення InAs в системі H_2O_2 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (рис. 2.5). Матриця планування для цього випадку наведена в табл. 2.2. Досліди проводили на установці для хіміко-динамічного полірування з використанням диску, що обертається, а перевірку адекватності моделі четвертої степені наближення за даними дослідів в чотирьох контрольних точках проводили шляхом порівняння $t_{\alpha/\text{lif}}$ -критерію з його табличним значенням (табл. 2.3). Оскільки у всіх випадках $t_{\text{експ}} < t_{\text{табл}}$ ($t_{\text{табл}} = 12,71$), то отримане нами емпіричне рівняння типу:

$$y = 1x_1 + 11,75x_2 + 2,75x_3 - 5,5x_1x_2 - 5,7x_1x_3 + 9x_2x_3 - 30x_1x_2(x_1-x_2) - 2,8x_1x_3(x_1-x_3) + 45,33x_2x_3(x_2-x_3) + 56,67(x_1-x_2)^2x_1x_2 + 2(x_1-x_3)^2x_1x_3 + 54,67(x_2-x_3)^2x_2x_3 + 44,8x_1^2x_2x_3 - 36,44x_2x_2^2x_3 + 80,13x_1x_2x_3^2$$

адекватно описує поверхню однакових швидкостей травлення InAs в розчинах системи H_2O_2 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Розв'язок рівняння і розрахунок коефіцієнтів проводили на персональному комп'ютері.

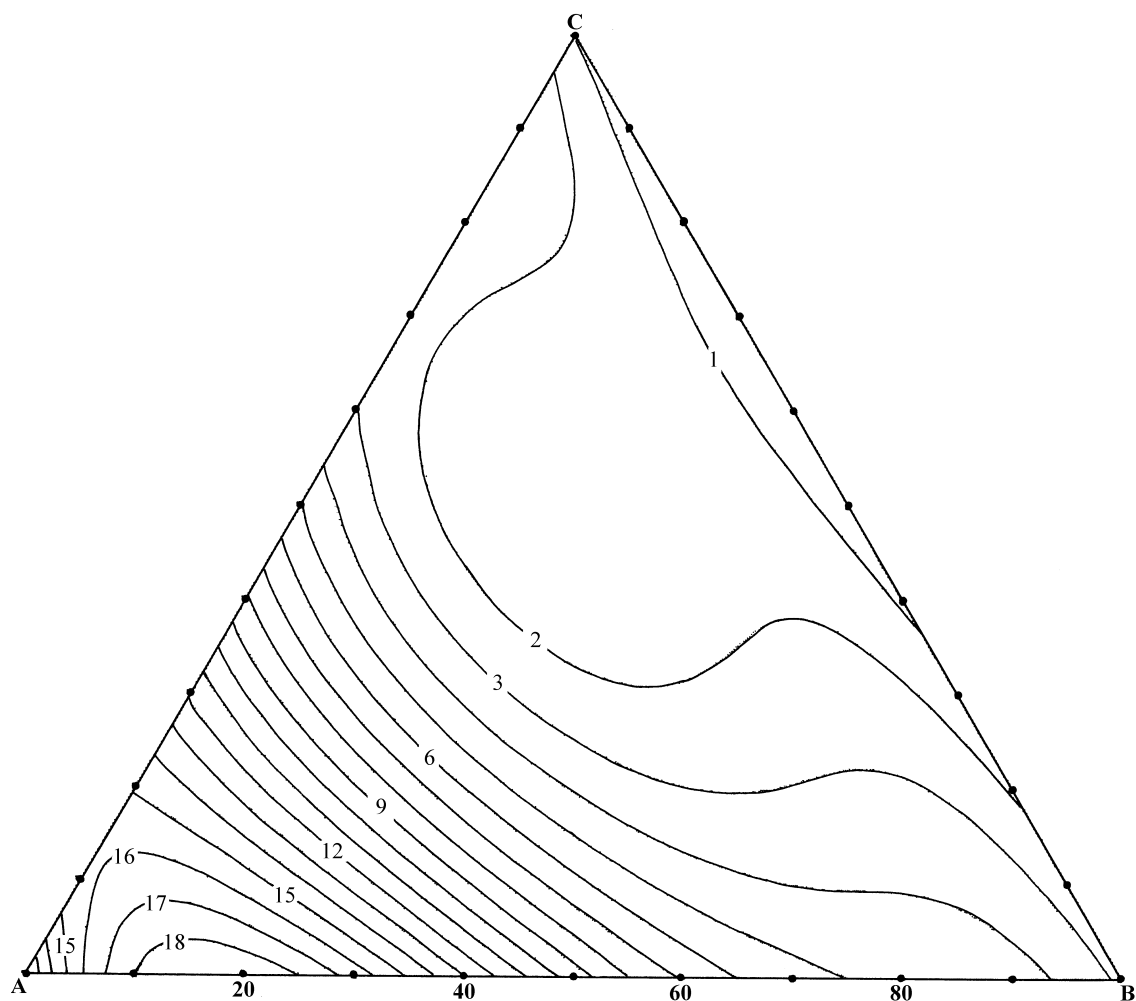


Рис. 2.5. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs (мкм/хв, $T = 297$ К, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0.

Таблиця 2.2

Матриця планування для отримання моделі четвертої степені
наближення в трикутнику $x_1x_2x_3$ системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (лактатна кислота)

В кодованому масштабі, об. долі			В натуральному масштабі, об. %			Швидкість травлення, мкм/хв
x_1 (C)	x_2 (A)	x_3 (B)	H_2O_2	HBr	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	InAs
0	1,0	0	10	90	0	11,75
0,25	0,75	0	20	80	0	13,5
0,5	0,5	0	30	70	0	5
0,75	0,25	0	40	60	0	2,5
1,0	0	0	50	50	0	1
0,75	0	0,25	42,5	42,5	15	0,2
0,5	0	0,5	35	35	30	0,45
0,25	0	0,75	27,5	27,5	45	1,6
0	0	1,0	20	20	60	2,75
0	0,25	0,75	17,5	37,5	45	5
0	0,5	0,5	15	55	30	9,5
0	0,75	0,25	12,5	72,5	15	18
0,25	0,5	0,25	22,5	62,5	15	5,4
0,5	0,25	0,25	32,5	52,5	15	1,2
0,25	0,25	0,5	25	45	30	2,5

Таблиця 2.3

Перевірка адекватності моделі четвертої степені за результатами експериментів в
контрольних точках при травленні InAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

№ дослід	Склад розчину, долі одиниці			$Y_{\text{експ}}$	$Y_{\text{розрах}}$	Δy	ζ	t
	x_1	x_2	x_3					
1	0,15	0,7	0,15	12,5	13,2	0,7	1,45	0,27
2	0,3	0,6	0,1	6	7,4	0,6	1,0	0,99
3	0,15	0,15	0,7	3,13	3,53	0,4	1,45	2,05
4	0,1	0,45	0,45	7	6,4	0,6	1,0	0,12
5	0,5	0,4	0,1	4,75	2,41	2,34	1,0	6,72

2.4. Мікроструктурні дослідження

При мікроскопічному дослідженні поверхні зразків промені світла, що падають під кутом до поверхні, розсіюються сторонніми частинками або дефектами і роблять їх помітними у вигляді різноманітних точок, тонованих різними відтінками ділянок і т.д. [137].

Мікроструктуру фотографували в білому світлі за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH - inspection з відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600×. Максимальний діаметр поля зору становив від 200 до 250 мм. Після проведення досліджень були отримані результати: фотографії мікроструктури поверхні зразків, протравлених в розроблених в даній роботі травильних композиціях.

2.5. Профілометрія поверхні напівпровідників

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після різних технологічних операцій було застосовано механічний контактний метод вимірювання шорсткості поверхні. Дослідження проводилось за допомогою профілометра ДЕКТАК 3030 auto II. Він дозволяє точно виміряти вертикальні відхилення від середньої лінії - мікронерівності, що лежать у межах розкиду по висоті від 100 мкм до 50 Å (точність вимірювання становить $\pm 1\%$). З одержаних профілограм визначалось середнє значення висоти мікронерівностей R_z . Для цього на графічному зображенні профілю поверхні пластин вимірювали значення десяти точок (п'ять найбільших піків $h_{i\max}$ та п'ять найбільших заглиблень $h_{i\min}$) в межах базової довжини (1,0 мм [138]) для середньої лінії, що має форму відрізка прямої, а R_z обчислювали з виразу [139]:

$$R_z = \left(\frac{\sum_{i=1}^5 h_{i\max} - \sum_{i=1}^5 h_{i\min}}{5} \right) \quad (2.7)$$

2.6. Вихідні матеріали

Для виконання роботи було використано такі матеріали:

InAs – $n = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 3 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, (111), нелеговані

InAs – $n = 2,6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 2,6 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, (111), леговані оловом

InSb – n – типу, марки “ИСЭВ” – 1 “ч”, (211), нелеговані

GaAs – n – типу, (100)

Нітратна кислота (HNO_3) – 70 %, ос.ч.

Бромідна кислота (HBr) – 40 %, х.ч.

Хлоридна кислота (HCl) – 34 %, х.ч.

Оксалатна кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) – 9 %, х.ч.

Ацетатна кислота (CH_3COOH) – 100 % (льодяна), ос.ч.

Цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 20 %, ос.ч.

Лактатна кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) – 40 %, ч.д.а.

Диметилформамід - х.ч.

Натрій етилдендіамінтетраацетат (ЕДТА) - х.ч.

Калій дихромат – 13 % водний розчин, х.ч.

Гідроген пероксид (H_2O_2) – 35 %, х.ч.

Етиленгліколь – х.ч.

РОЗДІЛ 3

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ InAs, GaAs ТА InSb В РОЗЧИНАХ СИСТЕМ HNO_3 – HBr – РОЗЧИННИК

3.1. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи HNO_3 – HBr – диметилформамід

В досліджуваній системі HNO_3 виступає окисником, а HBr взаємодіє з HNO_3 з утворенням Br_2 та розчиняє продукти окиснення. Використання в складі травильної композиції диметилформаміду (ДМФА) дає можливість розчинитися в ньому бромові, що виділяється в результаті взаємодії, і таким чином частково регулювати процес виділення бромові.

3.1.1. Взаємодія арсеніду індію з розчинами системи HNO_3 – HBr – диметилформамід

На рис 3.1, а та 3.2, а представлені концентраційні залежності швидкості розчинення нелегованого та легovanого оловом InAs в розчинах системи HNO_3 – HBr –ДМФА, побудовані з використанням математичного планування експерименту на сімплексах [140]. Вибір досліджуваного інтервалу складів (рис. 3.1, в та 3.2, в) зумовлений в першу чергу уникненням областей пасивації, а також тим, що при додаванні невеликих кількостей однієї кислоти до іншої може різко змінюватись механізм гетерогенної хімічної реакції процесу травлення [141, 142]. Саме тому області з невеликим вмістом однієї кислоти в іншій бажано виключати з досліджуваного концентраційного інтервалу.

Видно (рис 3.1, а та 3.2, а), що при додаванні до HNO_3 невеликих кількостей HBr швидкість розчинення InAs та InAs(Sn) зменшується. Крім того, поверхні

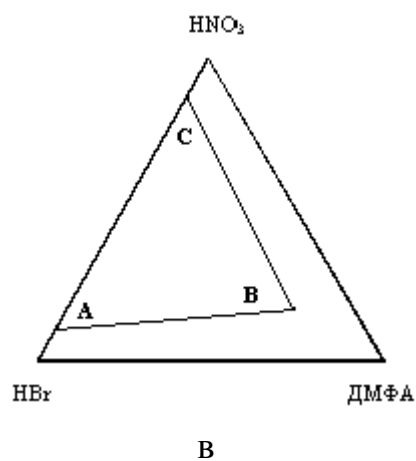
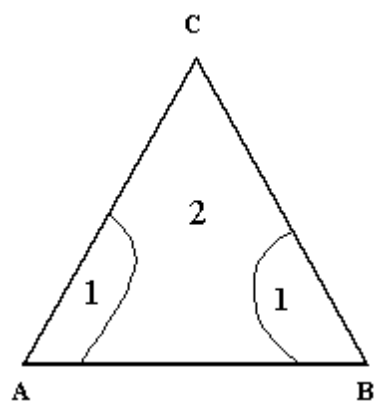
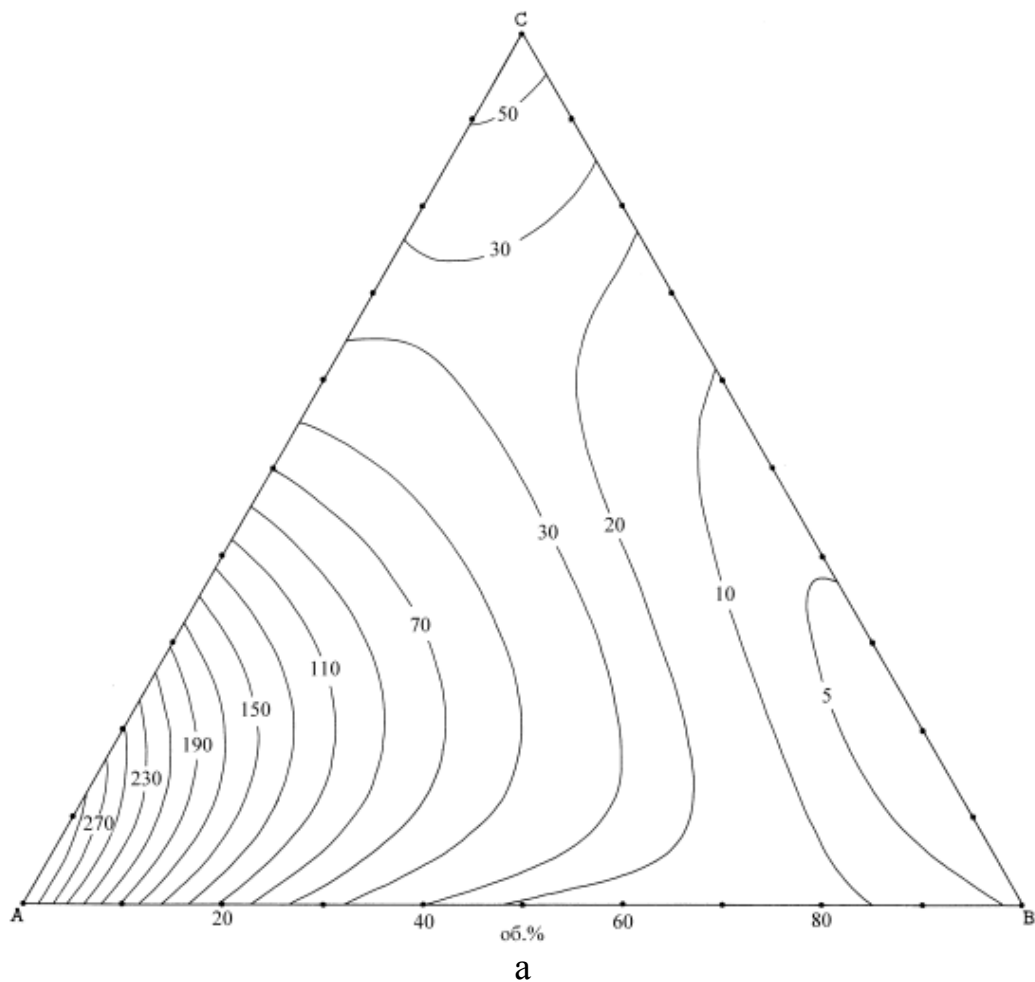


Рис 3.1. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі HNO_3 – HBr –ДМФА при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА}$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

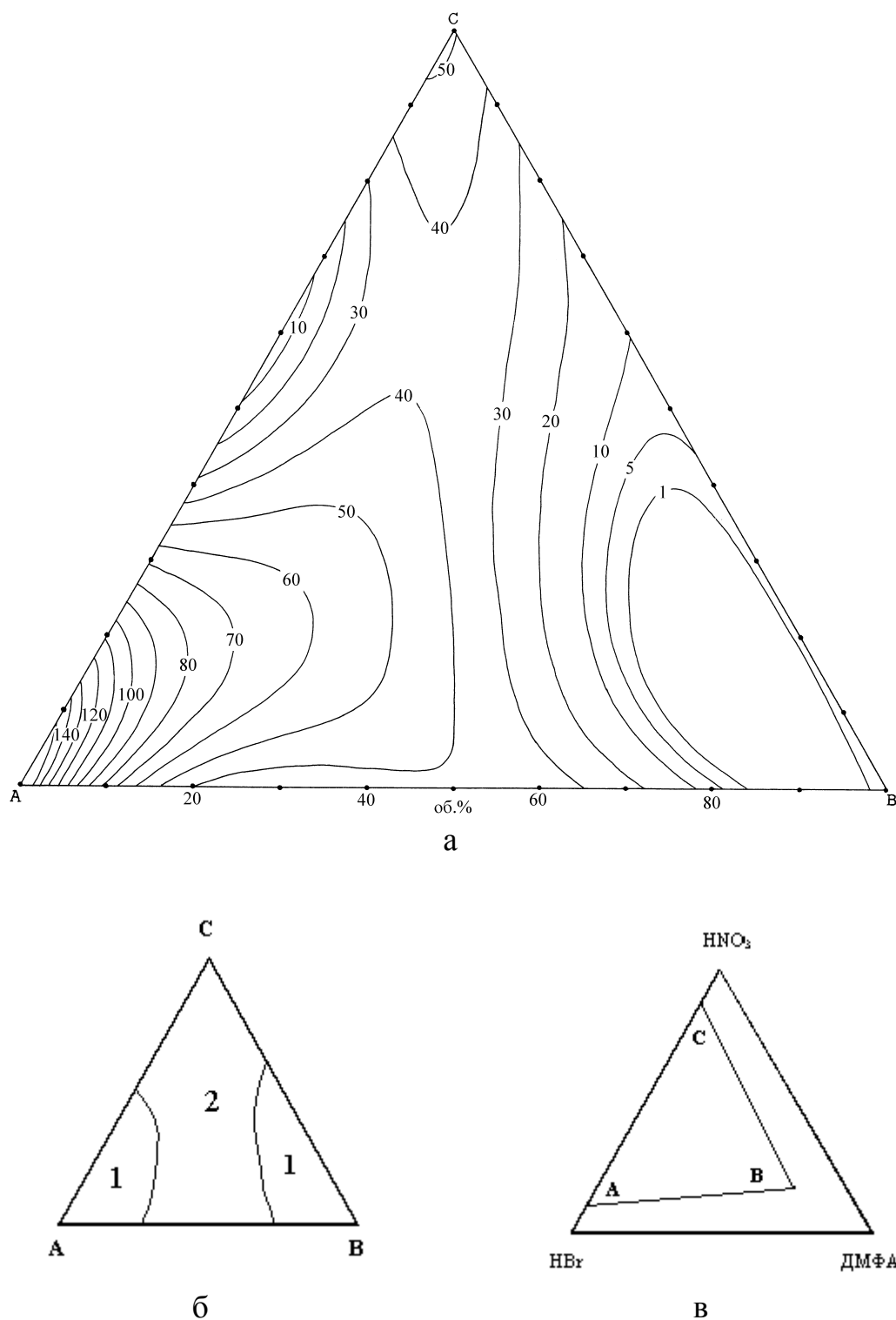


Рис 3.2. Концентраційна залежність швидкості травлення $\text{InAs}(\text{Sn})$ (а) ($\mu\text{м}/\text{хв}$, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) в системі HNO_3 - HBr - ДМФА при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА}$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

рівних швидкостей розчинення нелегованого і легovanого оловом InAs схожі одна на одну, однак легування приводить до істотного зниження швидкості розчинення. Максимальні швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених на HBr (кут А), і досягають 290 мкм/хв для InAs і 150 мкм/хв для InAs(Sn). У розчинах, збагачених ДМФА (кут В), швидкість розчинення має мінімальні значення, до того ж і в цьому випадку легування InAs оловом приводить до зменшення швидкості розчинення [143].

Кінетичні дані дозволили розділити області травильних композицій за механізмом розчинення та за характером отриманої поверхні зразків InAs, InAs(Sn) в розчинах системи HNO_3 –HBr–ДМФА (рис 3.1, б та 3.2, б). Встановлено, що в системі існують дві області поліруючих розчинів: одна область характеризується максимальним вмістом HBr (10-30 об.% HNO_3 , 90-70 об.% HBr, 0-15 об.% ДМФА), а друга – максимальним вмістом ДМФА (20-55 об.% HNO_3 , 10-40 об.% HBr, 40-60 об.% ДМФА). Для легovanого матеріалу область поліруючих складів травників більша, а якість полірування поверхні вища.

Для одного з поліруючих розчинів (37,5 об.% HNO_3 +17,5 об.% HBr+45 об.% ДМФА) побудована залежність швидкості розчинення від швидкості обертання диску. У зв'язку з тим, що як для нелегованого, так і легovanого оловом InAs ця залежність проходить через початок координат (рис. 3.3), процес розчинення в обох випадках лімітується дифузійними стадіями [1]. Отримані результати були підтверджені при вивченні температурної залежності швидкості розчинення зазначених матеріалів у цьому ж розчині. Оскільки уявна енергія активації (E_a) розчинення InAs і InAs(Sn) складає відповідно 22,8 і 25,9 кДж/моль, то процес хімічного розчинення в даному розчині дійсно лімітується дифузійними стадіями. Крім того, найкраща якість поверхні досліджуваних матеріалів досягається під час травлення в даному розчині при низьких температурах (близько 279 К).

Таким чином, швидкість розчинення легovanого InAs в розчинах HNO_3 –HBr–ДМФА менша за швидкість розчинення нелегованого InAs, а якість поверхні вища. Процес розчинення даних матеріалів лімітується дифузійними стадіями.

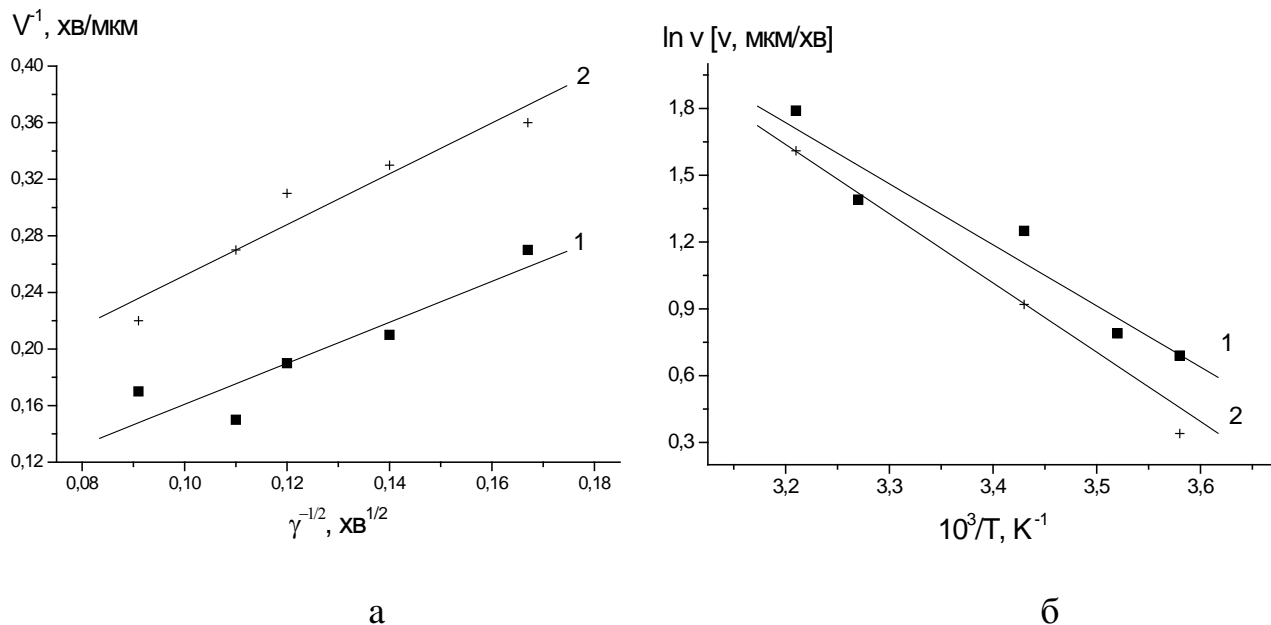


Рис 3.3. Залежність швидкості розчинення InAs (1) та InAs(Sn) (2) від швидкості перемішування ($T = 297\text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--ДМФА}$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА} = 37,5 : 17,5 : 45$.

3.1.2. Хімічне травлення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{--HBr--ДМФА}$

Діаграма “склад травника - швидкість травлення” для розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{--HBr--ДМФА}$, наведена на рис 3.4, а. Область складів, яка досліджувалась нами і в якій швидкість травлення відмінна від нуля, показана на рис. 3.4, в. Із трикутника Гіббса видно, що максимальна швидкість травлення знаходиться в розчинах, збагачених HBr, а розчини з найбільшим вмістом ДМФА характеризуються мінімальною швидкістю травлення.

В цій системі область поліруючих складів травників (1) (рис 3.4, б) займає 15 % від всього вивченого інтервалу. Вона характеризується максимальним вмістом HBr (10-40 об.% HNO_3 , 90-70 об.% HBr, 0-20 об.% ДМФА), а швидкість травлення в ній змінюється від 30 до 290 мкм/хв. Область 2 – це область неpoliруючих розчинів. Поверхня обробленого в таких розчинах InSb має сірий або чорний колір, а швидкість травлення змінюється від 30 до 135 мкм/хв. На

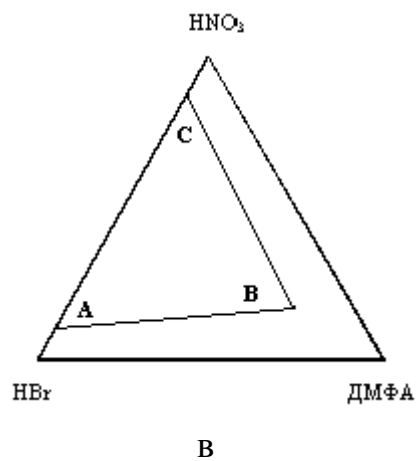
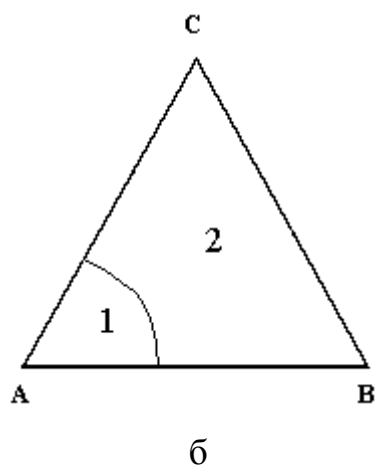
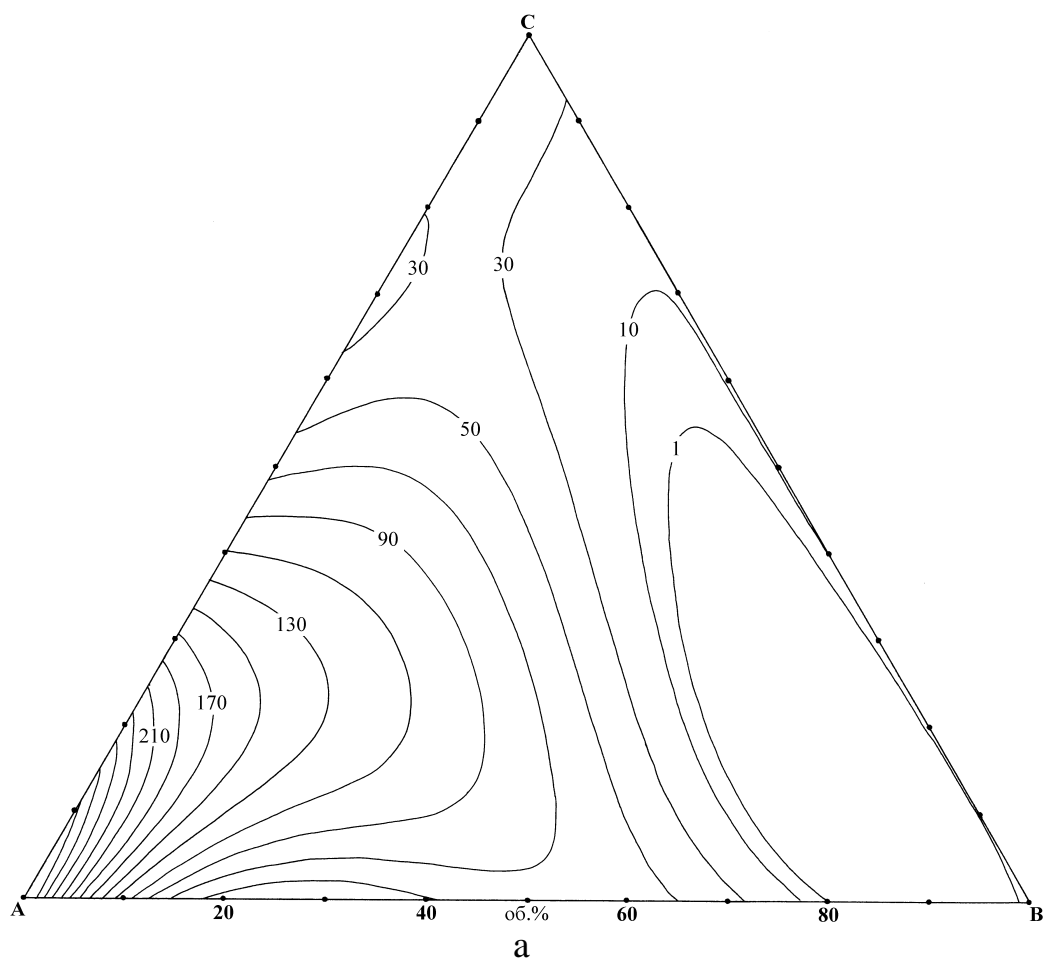


Рис. 3.4. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі HNO_3 – HBr –ДМФА при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА}$: А–10:90:0; В–20:20:60; С–90:10:0(в).

діаграмі існують також дві області сумішей, що формують поверхню типу "лимонная корка". Одна з них відповідає куту В, а друга – середній частині сторони АС. Для розчину складу 50 об.% HNO_3 + 50 об.% HBr на рис.3.5 представлена мікроструктура протравлених поверхонь А (а) та В (б) InSb .

На рис.3.6, а представлена залежність швидкості розчинення InSb від швидкості обертання диску для розчину з поліруючої області складу 37,5 об.% HNO_3 +17,5 об.% HBr +45 об.% ДМФА. Видно, що процес розчинення InSb в розчинах цієї системи лімітується дифузійними стадіями, оскільки відповідна пряма екстраполюється в початок координат.

За даними температурної залежності швидкості розчинення InSb (рис.3.6, б) була розрахована уявна енергія активації процесу. Показано, що процес розчинення InSb в даному розчині дійсно лімітується дифузійними стадіями, оскільки уявна енергія активації становить 11,6 кДж/моль.

3.1.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи HNO_3 - HBr - ДМФА.

Концентраційна залежність швидкості розчинення GaAs в розчинах системи HNO_3 – HBr –ДМФА побудована з використанням математичного планування експерименту на сімплексах і представлена на рис. 3.7, а (інтервал досліджуваних розчинів показано на рис 3.7, в). Видно, що при додаванні HBr до HNO_3 швидкість розчинення GaAs спочатку проходить через максимум, досягаючи значень 130 мкм/хв, а потім зменшується і в середній області концентрацій не перевищує 10 мкм/хв. В розчинах, збагачених HBr , спостерігається абсолютний максимум швидкості розчинення в цій системі, який перевищує 290 мкм/хв, а розчини, збагачені ДМФА, характеризуються низькими значеннями швидкості розчинення. За даними кінетичних досліджень на потрібній діаграмі виділено дві області розчинів, що характеризуються різним характером травлення поверхні зразків GaAs (рис.3.7, б). Область поліруючих розчинів (1) обмежена

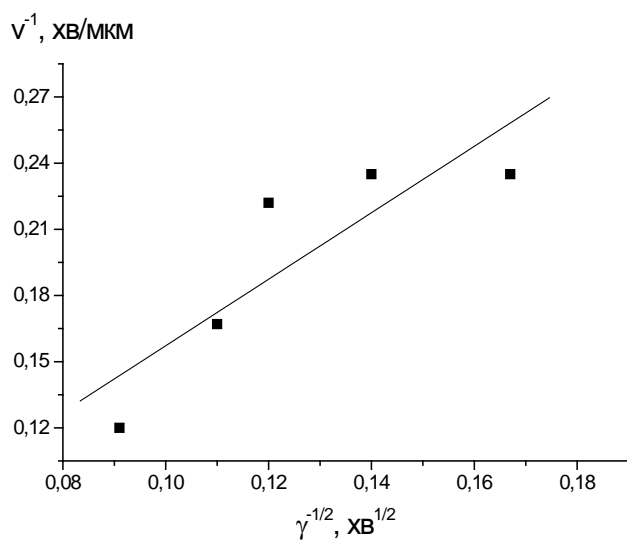


а

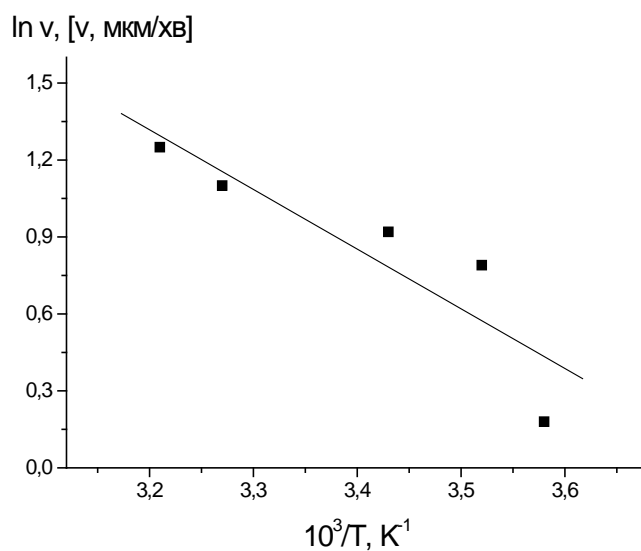


б

Рис 3.5. Мікроструктура поверхні InSb на сторонах А (а) та В (б) після травлення в розчині складу 50 об.% HNO_3 +50 об.% HBr .

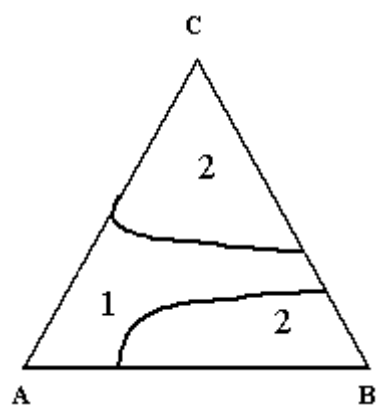
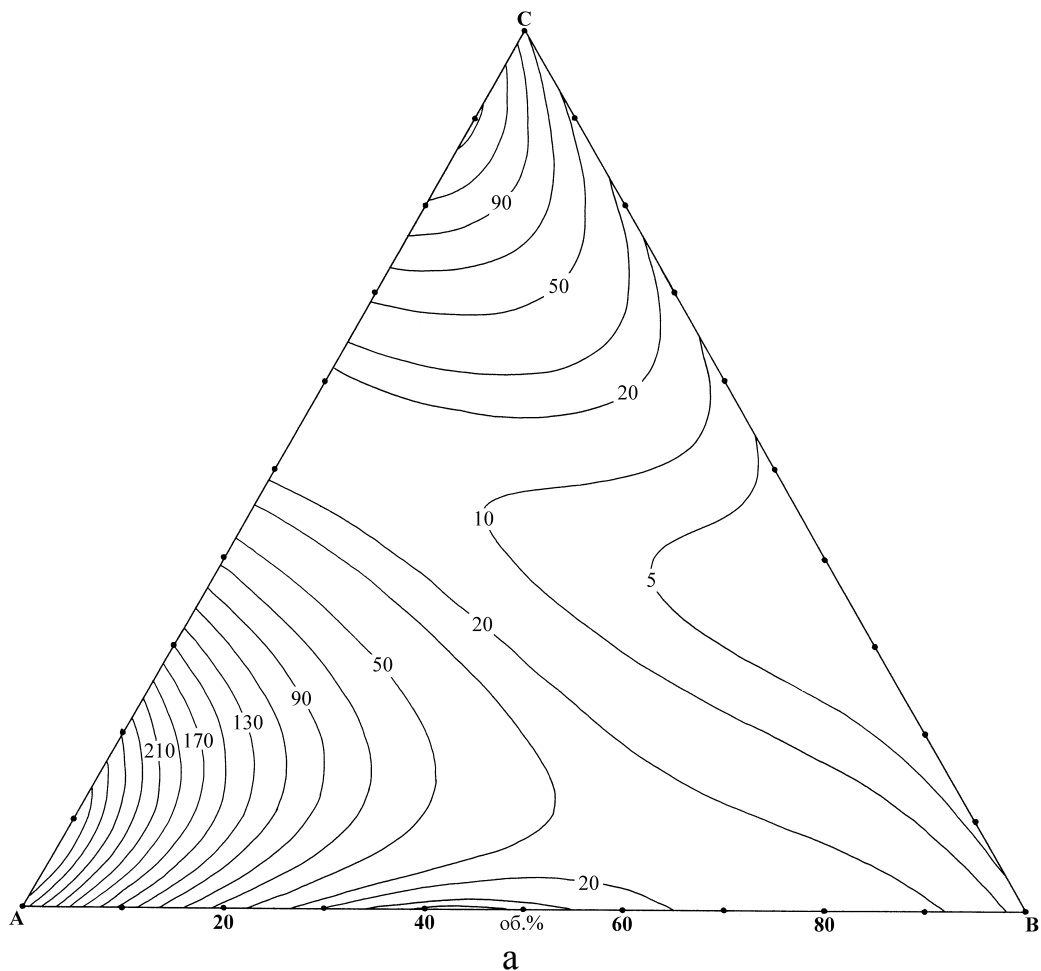


а

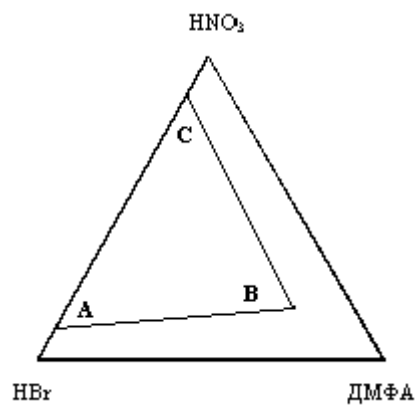


б

Рис. 3.6. Залежність швидкості травлення InSb від швидкості перемішування розчину ($T = 297 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині системи HNO_3 – HBr –ДМФА при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА} = 37,5 : 17,5 : 45$.



б



в

Рис. 3.7. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs (а) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) системі HNO_3 – HBr –ДМФА при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА} : \text{A} - 10:90:0$; $\text{B} - 20:20:60$; $\text{C} - 90:10:0$ (в).

концентраціями $[\text{HNO}_3]$ – 10-50 об.%, $[\text{HBr}]$ – 90-50 об.%, $[\text{ДМФА}]$ – 50-40 об.%. Швидкість травлення в цій області змінюється від 2,5 до 290 мкм/хв. Область (2) характеризує неpolіруючі розчини, в яких формується поверхня сірого та чорного кольору, а швидкість травлення змінюється в інтервалі від 10 до 130 мкм/хв.

Для розчину з polіруючої області концентраційного трикутника із складом 37,5 об. % HNO_3 +17,5 об. % HBr +45 об. % ДМФА вивчали залежність швидкості травлення від швидкості обертання диску (рис.3.8, а). Видно, що процес розчинення GaAs в polіруючих сумішах характеризується дифузійними стадіями, оскільки пряма екстраполюється в початок координат. Для цього ж розчину була досліджена температурна залежність швидкості травлення в інтервалі температур 279-313 К (рис.3.8, б) та розрахована уявна енергія активації процесу. Було підтверджено, що розчинення GaAs в polіруючих розчинах дійсно лімітується дифузійними стадіями, оскільки E_a дорівнює 10,7 кДж/моль.

Таким чином, проведені дослідження підтвердили роль ДМФА в сповільненні взаємодії HNO_3 з HBr . Якщо швидкість розчинення InAs в збагачених водою розчинах системи HNO_3 – HBr – H_2O становить 15-55 мкм/хв [144], то заміна H_2O на ДМФА зменшує швидкість розчинення InAs в даній області до 5-20 мкм/хв. Що стосується легованого оловом InAs, InSb та GaAs, то швидкості розчинення цих сполук також невисокі і набувають значень від 2,5 до 27 мкм/хв. Можна відзначити, що поверхні рівних швидкостей розчинення нелегованого InAs та легованого оловом InAs схожі одна на одну, однак легування веде до суттєвого зниження швидкості розчинення. Використання ДМФА в складі травильної суміші не покращує якість polірування поверхні в порівнянні з водним розчином, але впливає на швидкість розчинення. Процес розчинення досліджуваних сполук в polіруючих розчинах системи HNO_3 – HBr –ДМФА лімітується стадією дифузії.

Для подальшого вивчення впливу деяких в'язких компонентів на polіруючі властивості травильних композицій на основі розчинів системи HNO_3 – HBr нами були проведені дослідження з використанням лактатної кислоти та етиленгліколю, результати яких описані в наступних параграфах.

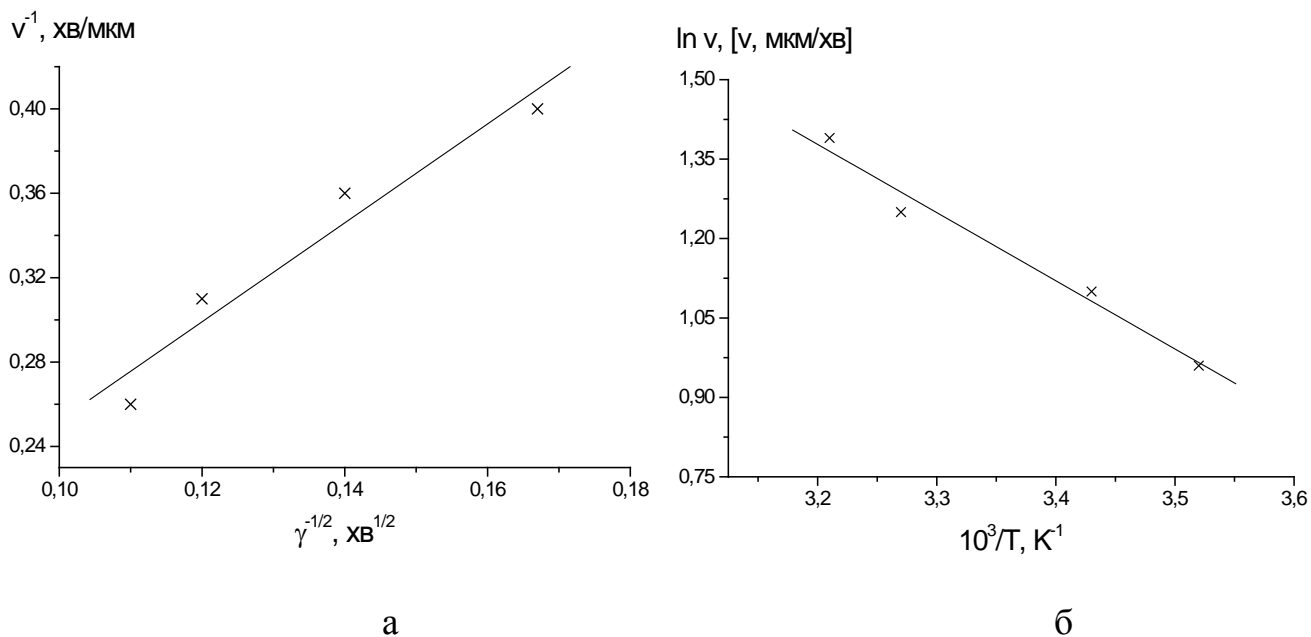


Рис. 3.8. Залежність швидкості травлення GaAs від швидкості перемішування розчину ($T = 297 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині системи HNO_3 – HBr –ДМФА при об’ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА} = 37,5 : 17,5 : 45$.

3.2. Хімічна взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи HNO_3 – HBr – лактатна кислота

3.2.1. Дослідження взаємодії InAs з розчинами системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Діаграми “склад травника – швидкість травлення” InAs та InAs(Sn) в розчинах системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ приведені на рис.3.9, а та 3.10, а (вибір інтервалу досліджуваних складів наведено на рис.3.9, в та 3.10, в). Видно, що при додаванні HBr до HNO_3 швидкість розчинення досліджуваних матеріалів спочатку дещо зменшується, а потім помітно зростає. В розчинах, що збагачені

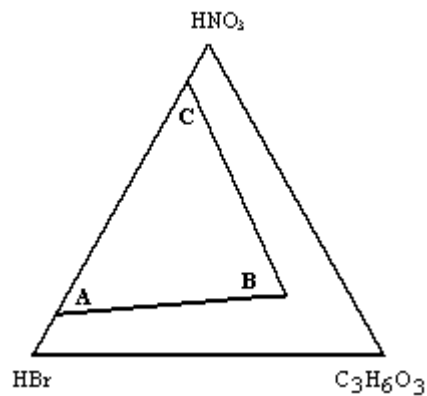
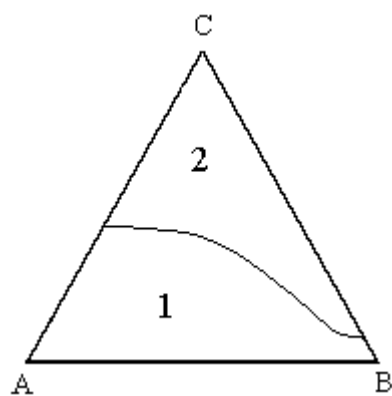
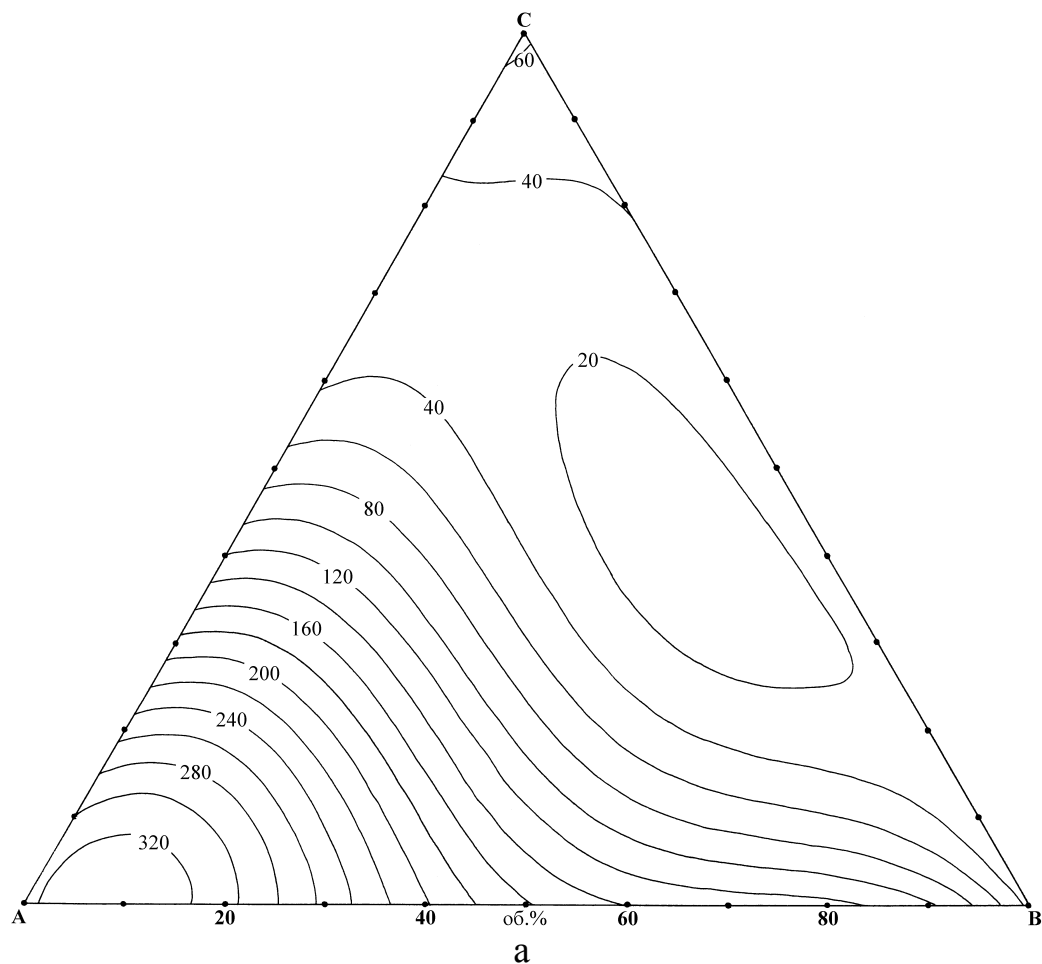
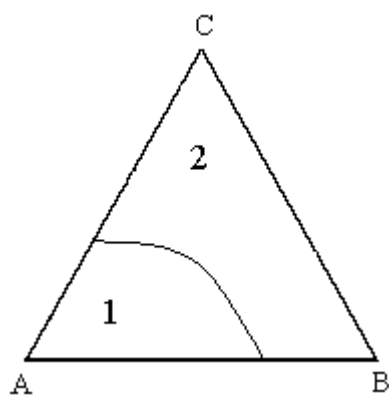
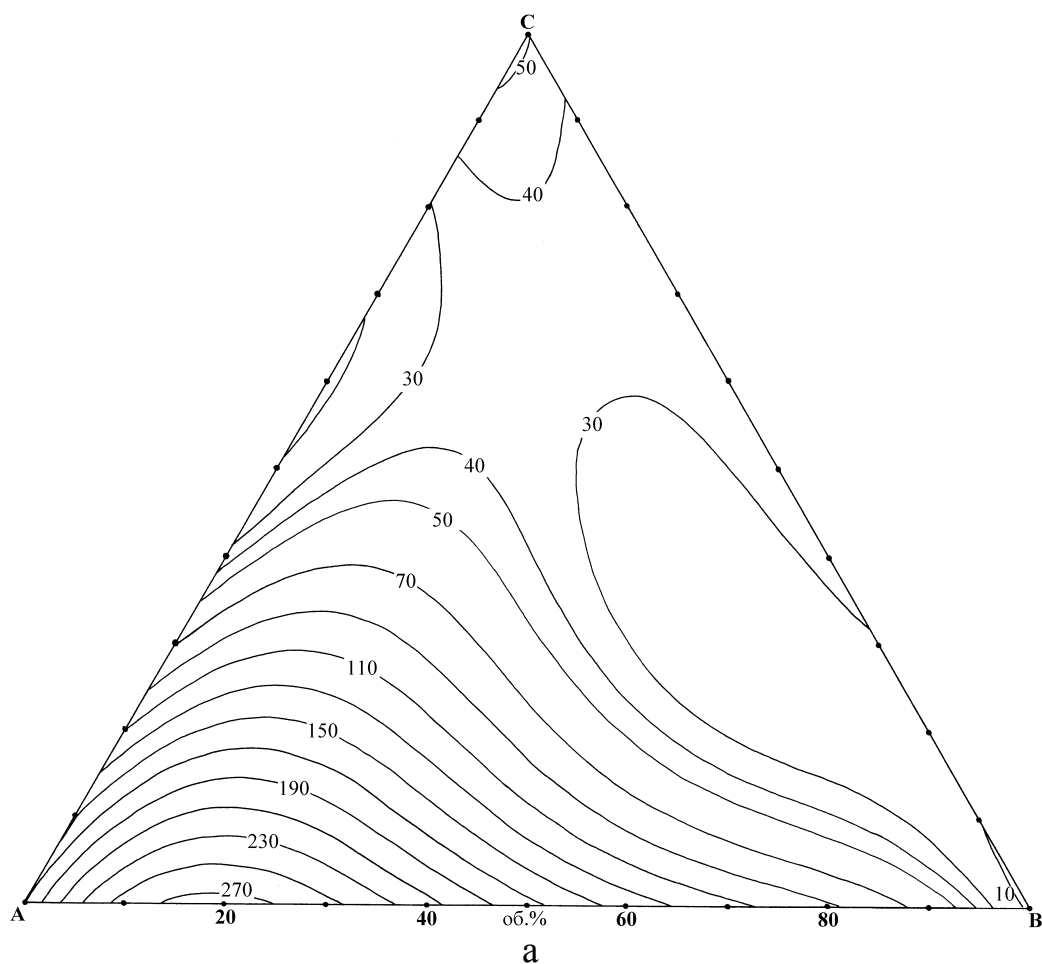
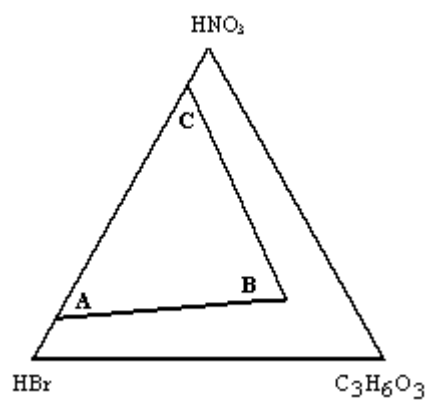


Рис.3.9. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 296\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).



б

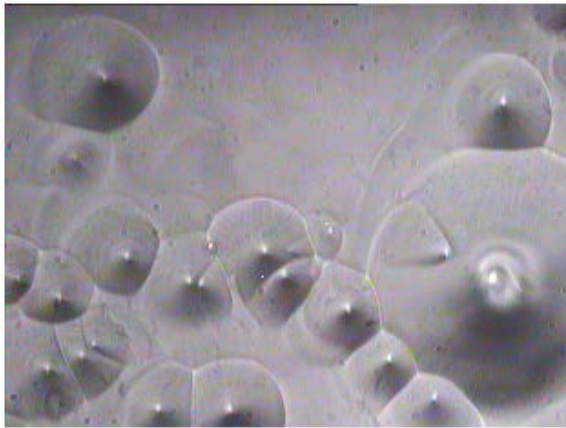


в

Рис.3.10. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs(Sn) (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

HBr та містять невелику кількість $C_3H_6O_3$, спостерігається абсолютний максимум швидкості розчинення InAs та InAs(Sn) в цій системі. Таким чином, незначна концентрація лактатної кислоти підсилює ефект травлення. Максимальна швидкість розчинення InAs становить 320 мкм/хв, а InAs(Sn) – 270 мкм/хв. Як і у випадку з ДМФА, в розчинах системи з лактатною кислотою, легований матеріал розчиняється повільніше, ніж нелегований. Швидкість травлення легovanого InAs(Sn) є мінімальною в розчинах з максимальним вмістом $C_3H_6O_3$ (кут В), в той час як область мінімальних швидкостей нелегованого InAs включає розчини, в яких при низькому вмісті HBr співвідношення нітратної та лактатної кислот практично однакове (область трикутника біля центру сторони СВ).

Проведені кінетичні дослідження дозволили розмежувати області розчинів концентраційного трикутника за характером отриманої поверхні досліджуваних матеріалів (рис.3.9, б та 3.10, б). Розчинення InAs та InAs(Sn) в збагачених на HNO_3 розчинах даної системи (кут С) призводить до накопичення на поверхні зразків нашарувань, які можуть складатися з оксидів арсену та стибію, арсенатів та стибатів. Ці продукти погано розчиняються і забруднюють поверхню. Область, що збагачена на HNO_3 , є неpolіруючою (2), а область polіруючих травників (1) в даній системі знаходиться в інтервалі концентрацій 10-45 об.% HNO_3 , 25-90 об.% HBr, 0-60 об.% $C_3H_6O_3$ для InAs та 10-40 об.% HNO_3 , 50-90 об.% HBr, 0-60 об.% $C_3H_6O_3$ для InAs(Sn). Розчини цієї області характеризуються високим вмістом бромідної та лактатної кислот, а швидкості травлення для InAs знаходяться в межах від 20 до 320 мкм/хв і для InAs(Sn) – 10-270 мкм/хв. В системі існує також область розчинів збагачених на лактатну кислоту (кут В), якій відповідає поверхня з рельєфом типу “лимонная корка” (15-50 об.% HNO_3 , 20-40 об.% HBr, 25-60 об.% $C_3H_6O_3$ для InAs та 15-60 об.% HNO_3 , 45-20 об.% HBr, 0-60 об.% $C_3H_6O_3$ для InAs(Sn)). Так, на рис 3.11 представлено мікроструктури polірованих поверхонь InAs та InAs(Sn) після обробки в розчині складу 20 об.% HNO_3 +20 об.% HBr + 60 об.% $C_3H_6O_3$. Морфологія поверхні легovanого матеріалу відрізняється наявністю пірамідальних ямок травлення. Зразки, протравлені в



а



б

Рис.3.11. Мікроструктура поверхонь InAs(Sn) (а) та InAs (б) після травлення в розчині складу 20 об.% HNO_3 +20 об.% HBr +60 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.



а



б

Рис.3.12. Мікроструктура поверхонь InAs(Sn) (а) та InAs (б) після травлення в розчині складу 52,5 об.% HNO_3 +32,5 об.% HBr +15 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

розчині складу 52,5 об.% HNO_3 +32,5 об.% HBr +15 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (неполіруюча область), мають рівну поверхню, яка вкрита тонкою оксидною плівкою (рис.3.12).

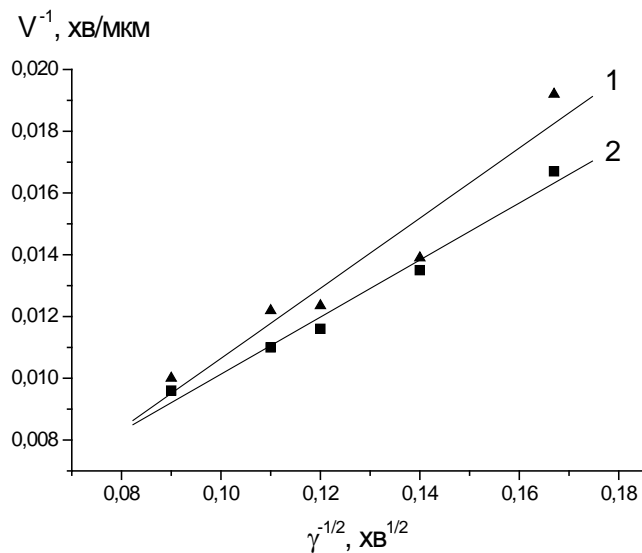
Для розчинів з різних областей концентраційного трикутника системи HNO_3 - HBr - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ із складом 37,5 об.% HNO_3 +17,5 об.% HBr +45 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (1) та 35 об.% HNO_3 +35 об.% HBr +30 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (2) вивчалися залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску (рис.3.13, а, в). Ці дані дозволили зробити висновок, що області поліруючих розчинів характеризуються дифузійним контролем процесу хімічного травлення (висока поліруюча здатність травників в цій області, наявність залежності швидкості травлення від швидкості перемішування), оскільки прямі 1 та 2 екстраполюються в початок координат.

Для цих же розчинів досліджено температурні залежності швидкості травлення (рис.3.13, б, г) та розраховано уявні енергії активації. Підтверджено, що розчинення досліджуваних сполук в поліруючих розчинах дійсно лімітується дифузійними стадіями, оскільки E_a становить: для InAs – 12,1 Дж/моль та 6,8 Дж/моль, а для InAs(Sn) – 14,1 Дж/моль та 6,7 Дж/моль в розчинах 1 і 2 відповідно.

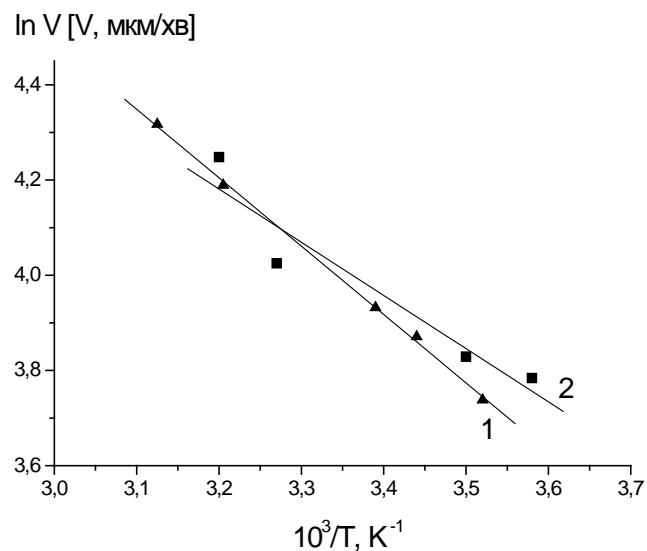
3.2.2. Розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

На рис.3.14, а наведена діаграма “склад травника - швидкість травлення” InSb (мкм/хв) в розчинах системи HNO_3 - HBr - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Область розчинів, в яких досліджувалась концентраційна залежність швидкості розчинення, приведена на рис.3.14, в. Видно, що в розчинах досліджуваної системи максимальні швидкості розчинення InSb (340 мкм/хв), як і у випадку InAs , спостерігаються в області кута А концентраційного трикутника: це розчини з найбільшим вмістом HBr . Додавання HNO_3 та $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ призводить до поступового уповільнення процесу розчинення. Швидкість травлення InSb більша за швидкість травлення InAs .

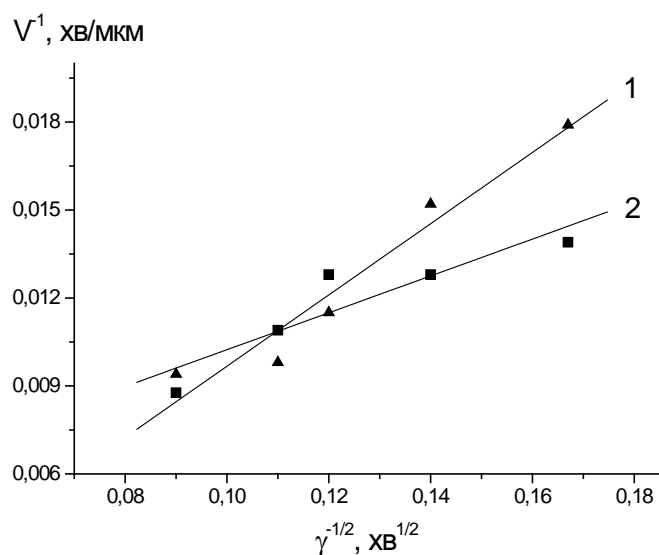
За характером отриманої поверхні можна виділити області поліруючих та неполіруючих травників (рис.3.14,б). Травлення в розчинах, що збагачені на HNO_3 , веде до утворення чорно-сірої або матової поверхні (область 2), а



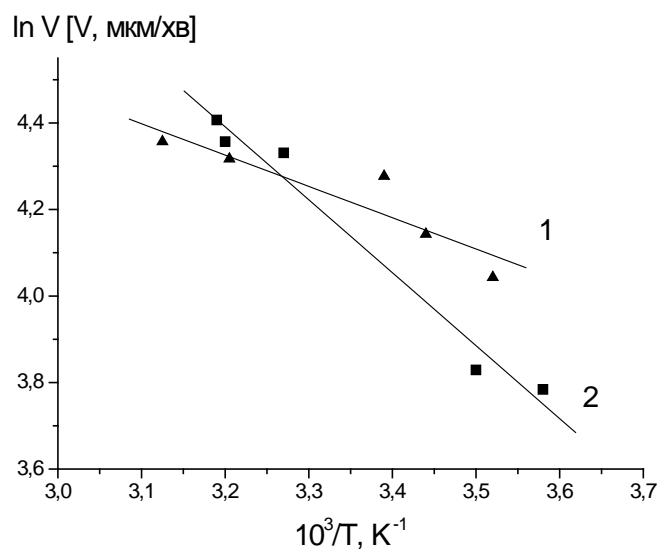
а



б



в



г

Рис. 3.13. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InAs(Sn) (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296$ К) (а, в) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б, г) в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$: 1 – 37,5 : 17,5 : 45; 2 – 35 : 35 : 30.

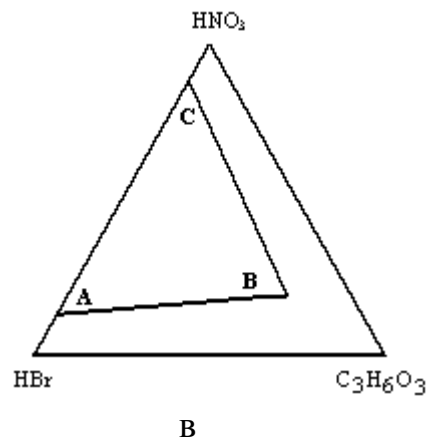
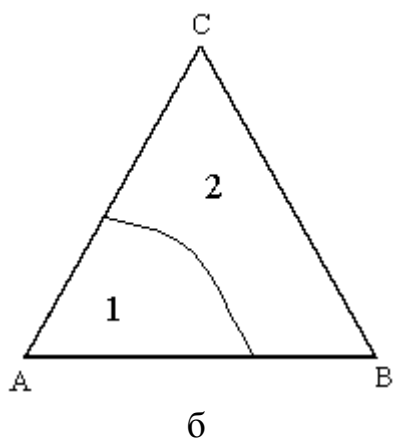
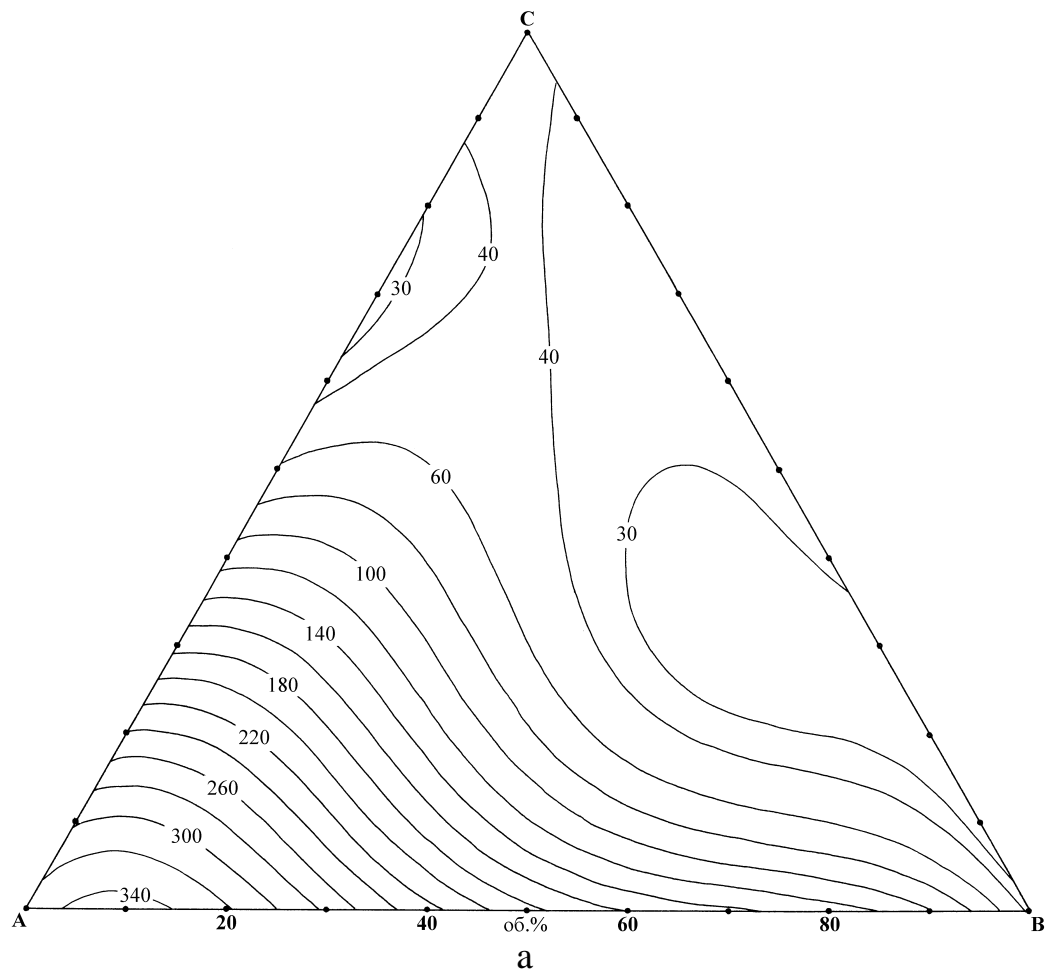
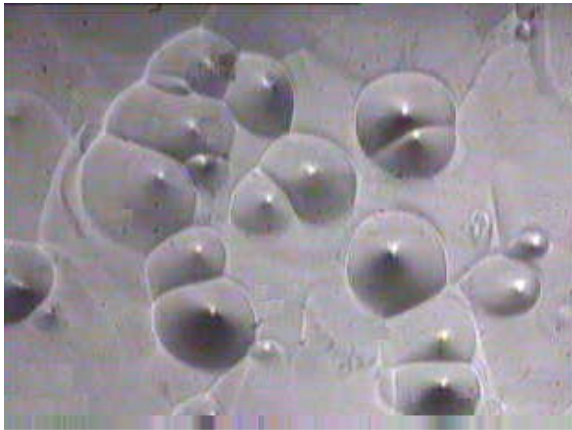


Рис. 3.14. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

швидкість травлення становить 30-50 мкм/хв. Найкраща полірована поверхня отримується після обробки InSb в розчинах з максимальним вмістом HBr (швидкість розчинення становить 280-340 мкм/хв). Область поліруючих травників обмежена концентраціями $[\text{HNO}_3]$ – 10-40 об.%, $[\text{HBr}]$ – 90-50 об.%, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]$ – 40-0 об.%. (область 1), а розчини, що формують поверхню типу “лимонная корка” – це розчини з максимальним вмістом $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (20-70 об.% HNO_3 , 15-50 об.% HBr, 60-0 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). На рис. 3.15 представлена мікроструктура зразка InSb після травлення в розчині складу 20 об.% HNO_3 +20 об.% HBr+60 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Якщо на поверхні А чітко видно пірамідальні ямки травлення, то сторона В характеризується досить гладкою поверхнею. Дещо інша картина спостерігається після травлення цього ж матеріалу в розчині складу 52,5 об.% HNO_3 +32,5 об.% HBr+15 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (рис. 3.16): як на стороні А, так і на стороні В спостерігаються фігури травлення.

Залежності швидкості травлення InSb від швидкості обертання диску (рис. 3.17, а) досліджували в розчинах, взятих із різних областей трикутника Гіббса. Видно, що у випадку розчину 1 (37,5 об.% HNO_3 +17,5 об.% HBr +45 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) процес розчинення лімітується стадією дифузії, оскільки пряма 1 екстраполюється в початок координат, а у випадку розчину 2 (35 об.% HNO_3 +35 об.% HBr+30 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) – характеризується змішаною кінетикою, оскільки відповідна пряма відтинає відрізок на осі ординат.

Виходячи з температурних залежностей швидкості травлення (рис.3.17, б) було розраховано E_a для даних розчинів. Отримані результати свідчать про дифузійне лімітування процесу розчинення InSb як в першому, так і в другому випадку, оскільки E_a складає 1,7 кДж/моль та 16,5 кДж/моль відповідно. Деяке розходження для розчину 2 між результатами, отриманими при дослідженні швидкості розчинення від швидкості перемішування (змішана кінетика) та температурної залежності швидкості (дифузійне обмеження), можуть бути пояснені тим, що або в змішаному механізмі розчинення переважають дифузійні процеси, або при підвищенні температури поверхня InSb частково пасивується, що приводить до того, що швидкість розчинення не залежить від температури.



а

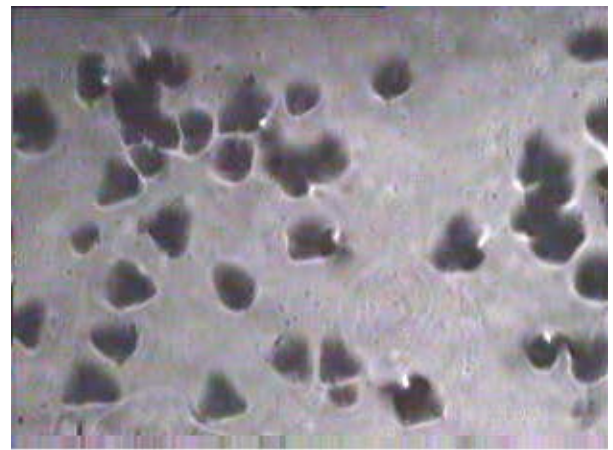


б

Рис. 3.15. Мікроструктура поверхні InSb на сторонах А (а) та В (б) після травлення в розчині складу 20 об.% HNO_3 +20 об.% HBr +60 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$



а



б

Рис. 3.16. Мікроструктура поверхні InSb на сторонах А (а) та В (б) після травлення в розчині складу 52,5 об.% HNO_3 +32,5 об.% HBr +15 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

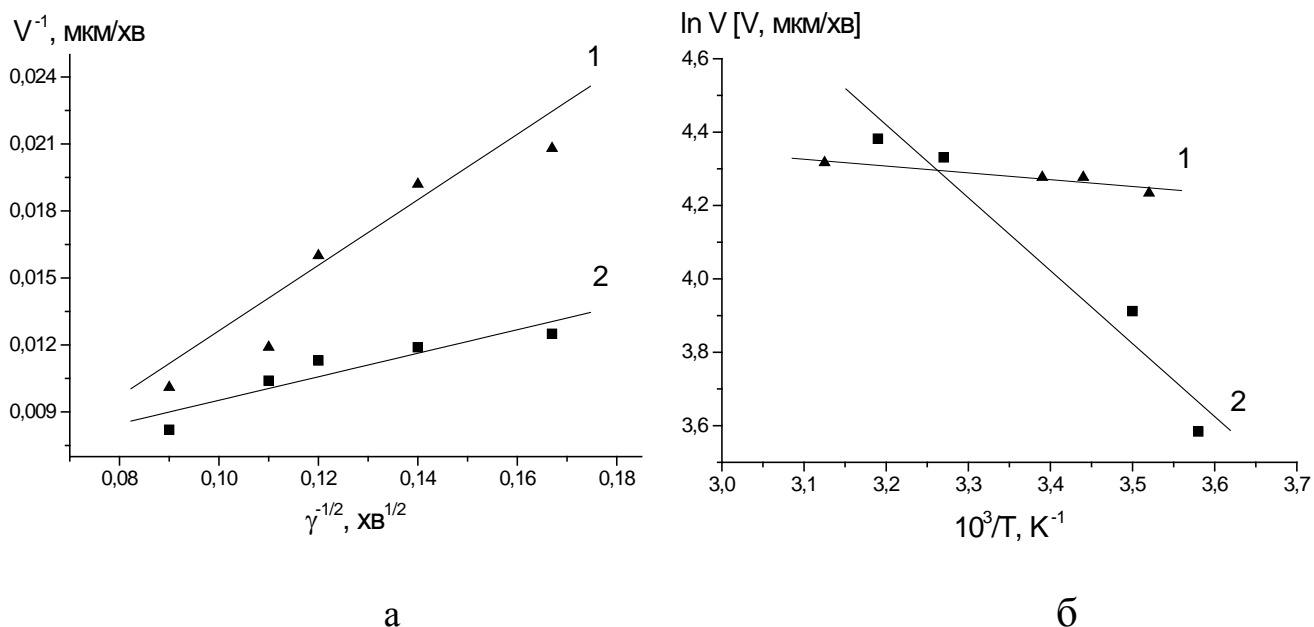


Рис. 3.17. Залежність швидкості розчинення InSb від швидкості перемішування ($T = 296$ K) (а) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б) в розчинах системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$: 1 – 37,5 : 17,5 : 45; 2 – 35 : 35 : 30.

3.2.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs в розчинах системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ представлена на рис. 3.18, а, вибір інтервалу досліджуваних складів – на рис. 3.18, в. При розчиненні GaAs у вказаних розчинах існує дві області з відносно високою швидкістю розчинення, одна з яких представлена кутом С концентраційного трикутника, де розчини збагачені на HNO_3 (швидкість травлення становить 90-130 мкм/хв). Друга область (кут А) характеризується максимальним вмістом HBr , а швидкість травлення знаходиться в межах 110-310 мкм/хв. Область мінімальних швидкостей (1-10 мкм/хв) знаходиться в центральній частині діаграми Гіббса.

Проведені кінетичні дослідження дозволили розмежувати області розчинів концентраційного трикутника за характером отриманої поверхні зразків GaAs (рис. 3.18, б). Область поліруючих травників (1) в даній системі знаходиться в інтервалі концентрацій 10-60 об. % HNO_3 , 90-20 об. % HBr , 0-45 об. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, що

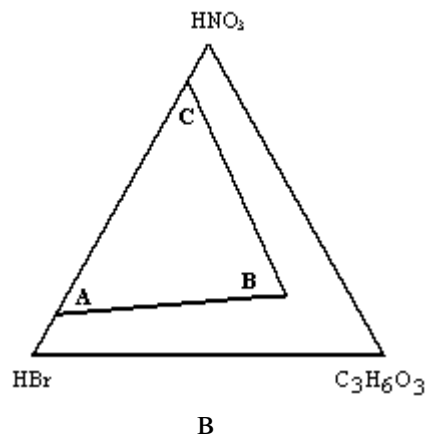
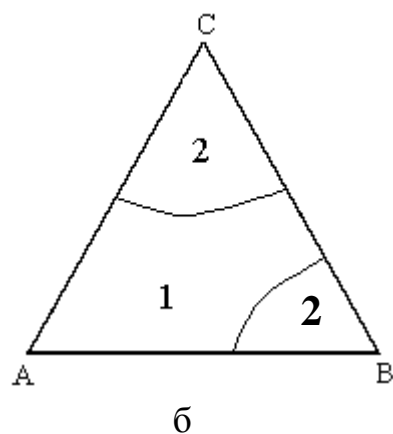
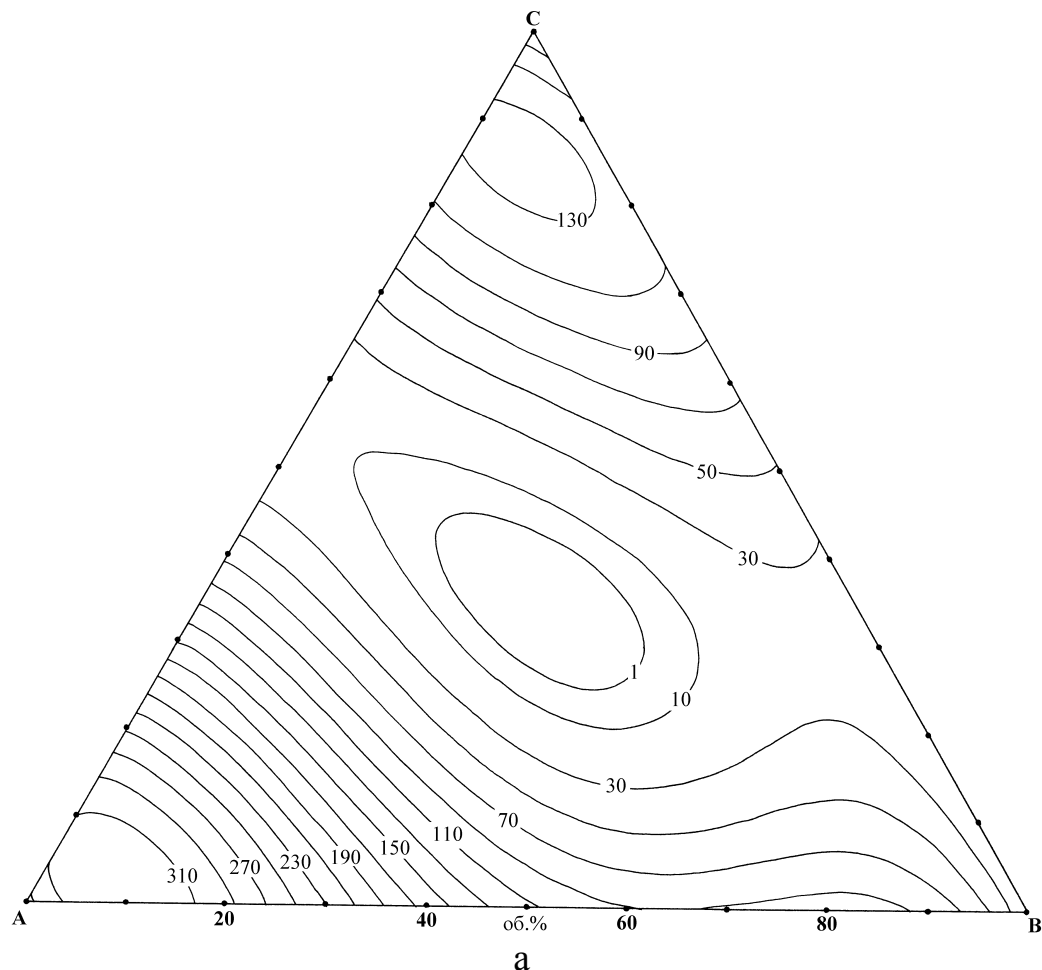
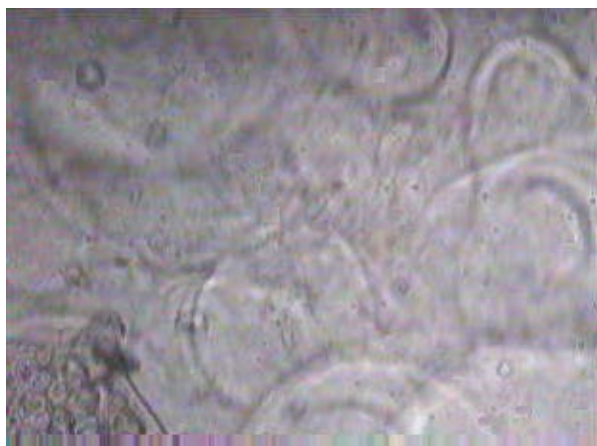


Рис. 3.18. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs (а) ($\mu\text{м}/\text{хв}$, $T = 296 \text{ К}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

складає близько 60 % дослідженого інтервалу концентраційного трикутника. Швидкість травлення в цій області змінюється від 1 до 310 мкм/хв. Травники, які збагачені на розчинник, формують поверхню типу “лимонная корка” (20-35 об.% HNO_3 , 20-40 об.% HBr , 60-50 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). На рис. 3.19 представлена мікроструктура поверхні GaAs після травлення в розчинах складу 20 об.% HNO_3 +20 об.% HBr +60 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (а) та 52,5 об.% HNO_3 +32,5 об.% HBr +15 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (б).

Отримані нами експериментальні дані дозволили зробити висновок, що в поліруючій області процес розчинення лімітується змішаною кінетикою (рис. 3.20, а), як у випадку розчину 1 (37,5 об.% HNO_3 +17,5 об.% HBr +45 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), так і у випадку розчину 2 (35 об.% HNO_3 +35 об.% HBr +30 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) прямі відтинають відрізки на осі ординат. Ці дані підтверджуються температурними залежностями швидкості розчинення GaAs (рис. 3.20, б), за допомогою яких була розрахована E_a . Для розчинів 1 та 2 вона складає відповідно 36,3 та 50,3 кДж/моль, що відповідає змішаному механізму процесу травлення.

Таким чином, використання лактатної кислоти як в'язкого органічного компоненту для розчинів системи HNO_3 - HBr збільшило область поліруючих сумішей, а також зумовило появу області розчинів, травлення в яких приводить до формування поверхні типу “лимонная корка”. Швидкість хімічного травлення підкладок в розчинах системи HNO_3 - HBr - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в порівнянні зі швидкістю розчинення в розчинах системи HNO_3 - HBr -ДМФА також збільшується. Процес травлення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs в розчинах системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ лімітується як дифузійними стадіями (InAs, InSb), так і змішаною кінетикою (InSb, GaAs). Проведені експериментальні дослідження дали можливість встановити концентраційні межі розчинів, які можуть бути використані для полірування та селективного травлення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs.

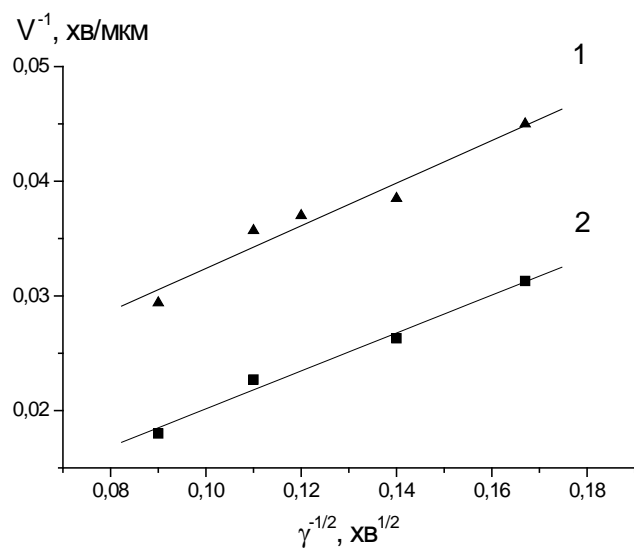


а

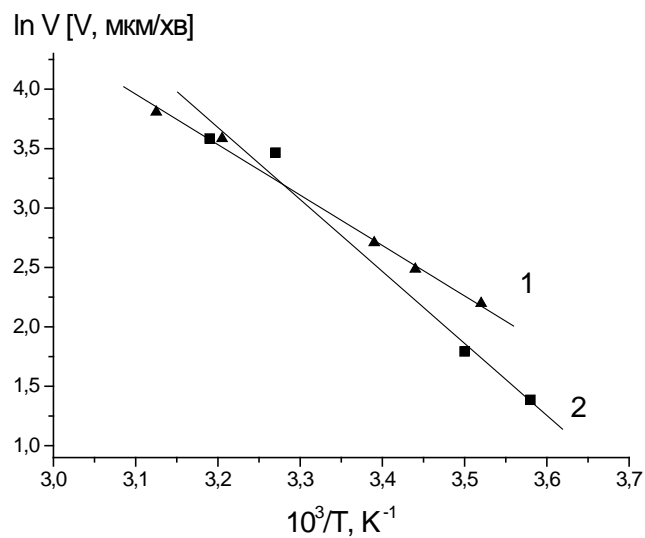


б

Рис. 3.19. Мікроструктура поверхні GaAs після травлення в розчині складу 20 об.%, HNO_3 +20 об.%, HBr +60 об.%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (а) та в розчині складу 52,5 об.%, HNO_3 +32,5 об.%, HBr +15 об.%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (б).



а



б

Рис. 3.20. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ xv}^{-1}$) (б) в розчинах системи HNO_3 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 : 1 - 37,5 : 17,5 : 45$; 2 – $35 : 35 : 30$.

3.3. Дослідження хімічної взаємодії InAs, InSb та GaAs з розчинами системи HNO_3 – HBr – етиленгліколь

Поліруюча дія травника підсилюється при зростанні в'язкості розчину, що пояснюється зниженням швидкості розчинення внаслідок сповільнення видалення продуктів травлення та доставки свіжих порцій активних компонентів травника на границю розподілу кристал-травник. Таким в'зким компонентом може бути етиленгліколь (ЕГ).

3.3.1. Хімічне травлення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи HNO_3 – HBr - етиленгліколь

Діаграми “склад травника – швидкість травлення” InAs та InAs(Sn) в розчинах системи HNO_3 – HBr –ЕГ приведені на рис. 3.21, а та 3.22, а, вибір досліджуваного інтервалу складів показано на рис. 3.21, в та 3.22, в. Видно, що поверхні однакових швидкостей розчинення InAs та InAs(Sn) подібні одна на одну, однак легування приводить до істотного зниження швидкості розчинення. Максимальні швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених HBr (кут А), і досягають 510 мкм/хв для InAs та 230 мкм/хв для InAs(Sn). В розчинах, збагачених ЕГ (кут В), швидкість розчинення, як і слід було очікувати, має мінімальні значення, причому і в цьому випадку легування впливає на швидкість розчинення [145].

Легування InAs оловом зменшує також область поліруючих розчинів (1): якщо у випадку InAs для ХДП поверхні можна використовувати більшу частину розчинів концентраційного трикутника ABC, що примикає до сторони AC, то легування оловом зменшує область поліруючих розчинів більше, ніж в 2 рази, і розміщені вони в області, збагаченій HBr (рис. 3.22, б).

Для деяких розчинів з різних областей діаграм Гіббса були побудовані залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (рис. 3.23, а, в).

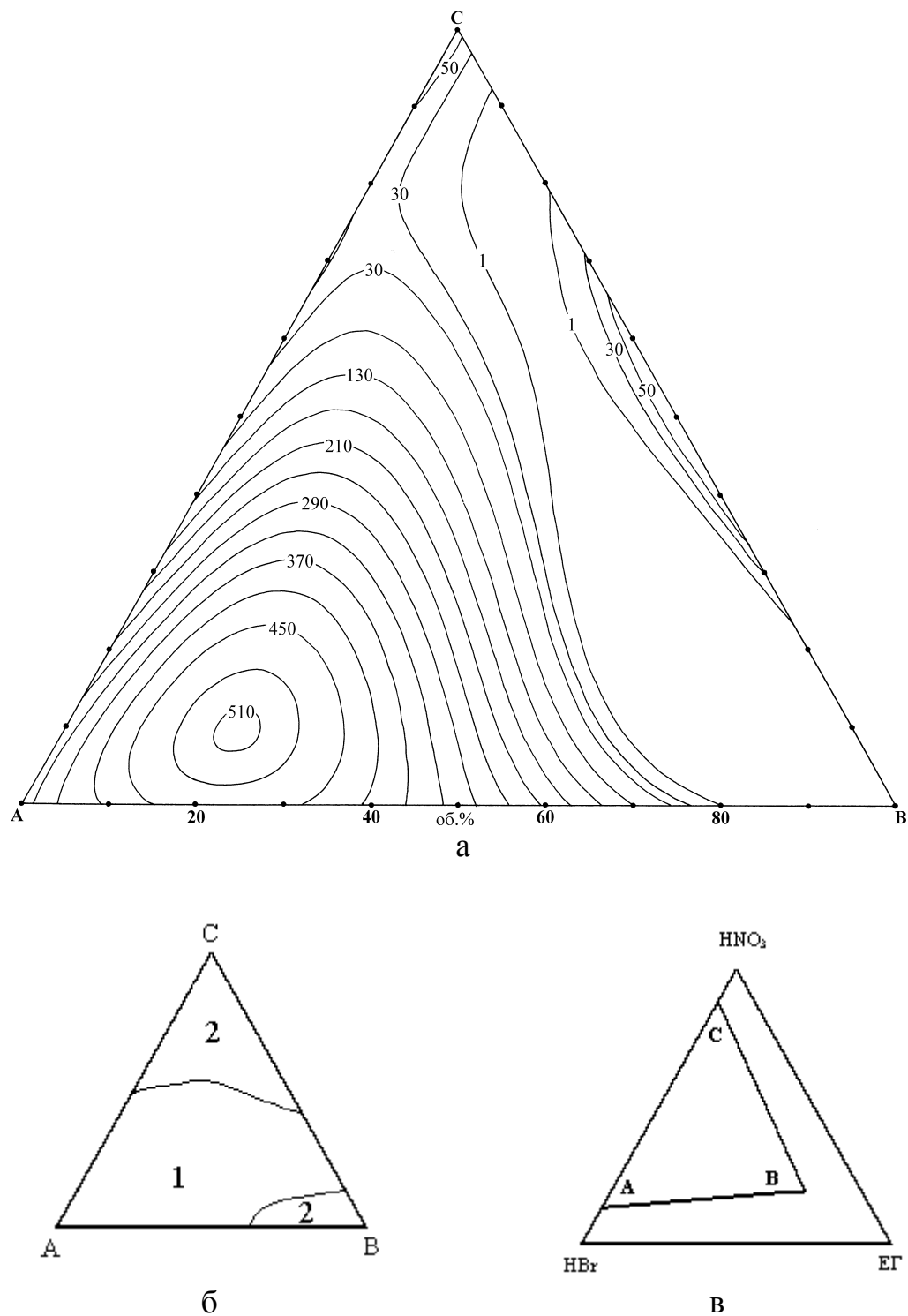


Рис. 3.21. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неполіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--EG}$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{EG}$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

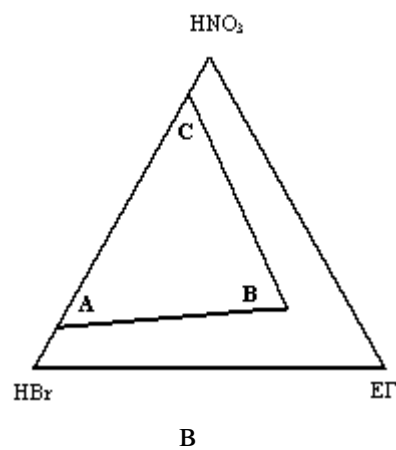
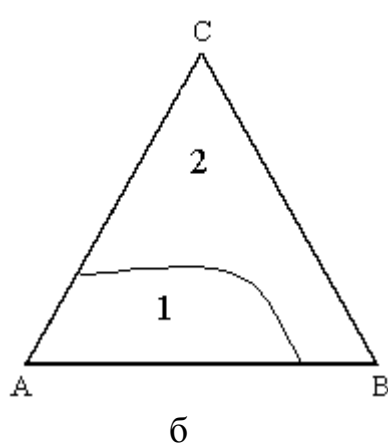
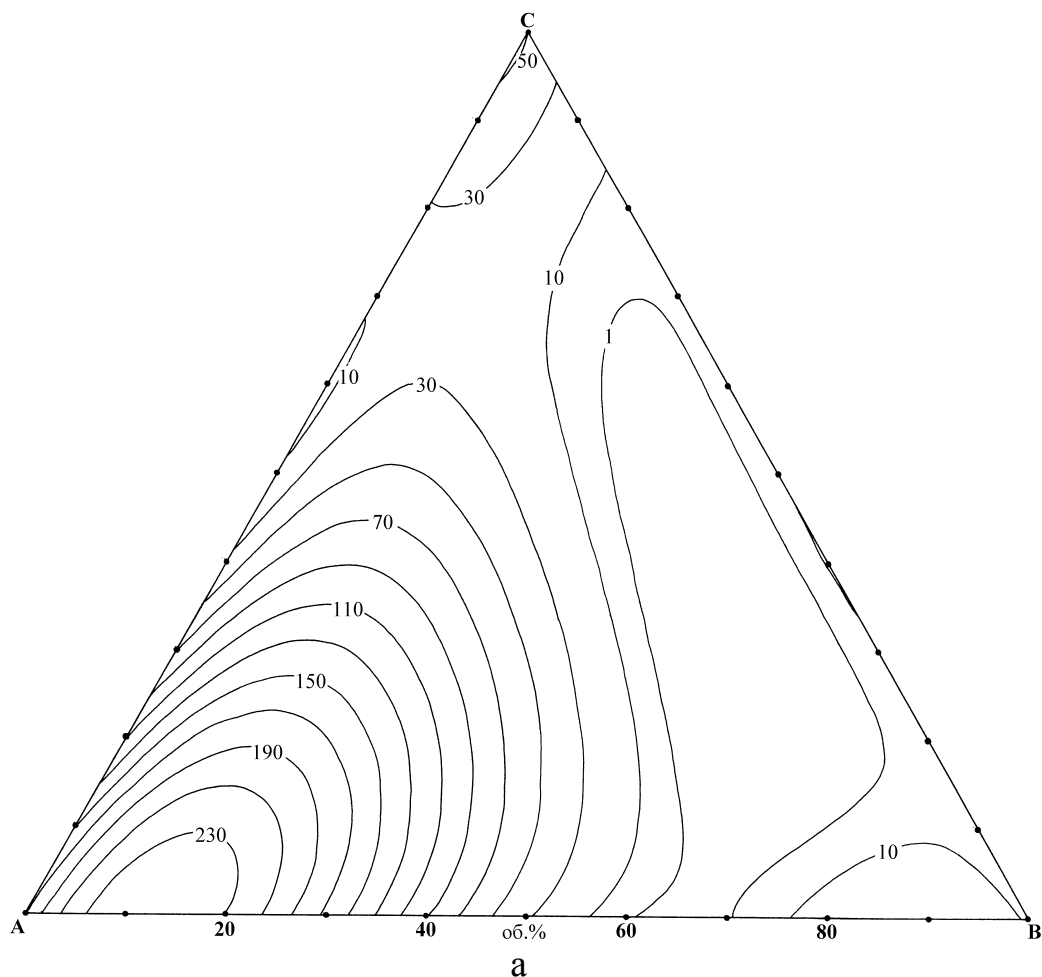


Рис. 3.22. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs(Sn) (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--EG}$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{EG}$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

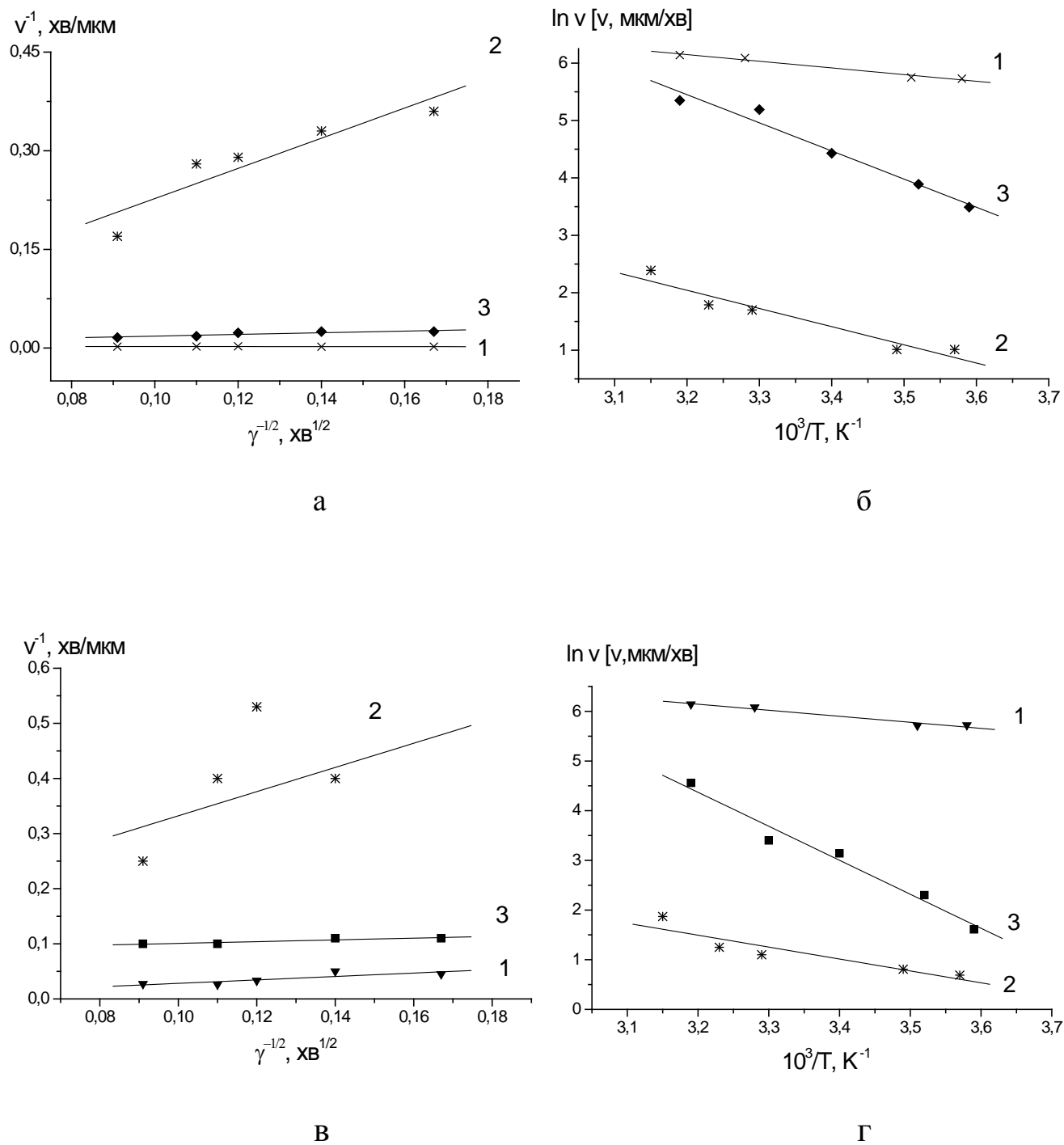


Рис. 3.23. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InAs(Sn) (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296$ K) (а, в) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б, г) в розчинах системи HNO₃–HBr–ЕГ при об'ємному співвідношенні HNO₃: HBr: ЕГ: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 20 : 20 : 60; 3 - 52,5 : 32,5 : 15.

Встановлено, що така залежність для розчинів з поліруючої області складу 12,5 об. % HNO_3 , 72,5 об. % HBr та 15 об. % ЕГ (1) і 20 об. % HNO_3 , 20 об. % HBr та 60 об. % ЕГ (2) проходить через початок координат як для InAs , так і InAs(Sn) , що свідчить про дифузійне лімітування процесу розчинення. Для розчину з неpoliруючої області складу 52,5 об. % HNO_3 , 32,5 об. % HBr та 15 об. % ЕГ (3) залежність описується прямою, паралельною осі абсцис, що характерно для кінетичних обмежень розчинення.

Отримані результати були підтверджені при вивченні температурної залежності швидкості розчинення вказаних матеріалів в тих же розчинах, в яких проводилося дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску. На рис. 3.23, б, г представлена температурна залежність швидкості травлення, а в табл. 3.1 наведено передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса та E_a розчинення InAs та InAs(Sn) в розчинах системи HNO_3 - HBr -ЕГ. Оскільки уявна енергія активації у випадку розчинів 1 і 2 не перевищує 30 кДж/моль, то процес розчинення InAs та InAs(Sn) в цих розчинах дійсно лімітується дифузійними процесами. Розчинення вказаних матеріалів в розчині з неpoliруючої області (розчин 3) характеризуються енергією активації, яка перевищує значення в 30 кДж/моль, що свідчить про кінетичне лімітування процесу.

Таблиця. 3.1

Передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса та уявна енергія процесу розчинення InAs та InAs(Sn) в розчинах системи HNO_3 - HBr -ЕГ

№ n/n	Склад розчину, об. %	$\ln C_3$		E_a , кДж/моль	
		InAs	InAs(Sn)	InAs	InAs(Sn)
1	12,5 HNO_3 +72,5 HBr +15ЕГ	9,8	10,0	9,5	9,8
2	20 HNO_3 +20 HBr +60ЕГ	12,2	5,9	26,4	12,1
3	52,5 HNO_3 +32,5 HBr +15ЕГ	21,1	26,3	40,7	56,9

3.3.2. Розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{EG}$

Якщо швидкість розчинення InSb в сумішах раніше вивчених систем ($\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ДМФА}$ та $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) була більшою за швидкість розчинення нелегованого InAs, то в розчинах системи $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{EG}$ процес травлення InSb відбувається повільніше, ніж розчинення InAs.

Так, виходячи з діаграми концентраційної залежності швидкості розчинення, що представлена на рис. 3.24, а, максимальна швидкість розчинення InSb становить близько 470 мкм/хв. Така швидкість відповідає розчинам, що містять найбільшу кількість HBr та незначну кількість EG. При подальшому додаванні HNO_3 або EG швидкість травлення зменшується і для розчинів з максимальним вмістом цих речовин стає мінімальною (кут С та кут В) і становить 1-30 мкм/хв (досліджуваний інтервал потрібних розчинів показано на рис. 3.24, в).

Області поліруючих (1) та неpolіруючих (2) розчинів представлені на рис. 3.24, б. Поліруючі розчини обмежені концентраціями 10-65 об. % HNO_3 , 90-20 об. % HBr та 45-0 об. % EG, а швидкість ХТ в цій області змінюється в інтервалі від 1 до 470 мкм/хв. На діаграмі існують також дві області сумішей, що формують поверхню типу "лимонная корка".

Для з'ясування механізму розчинення InSb в травниках системи $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{EG}$ вивчали залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску. Було встановлено (рис. 3.25, а), що така залежність для розчинів з поліруючої області складу 12,5 об.% $\text{HNO}_3 + 72,5$ об.% HBr + 15 об.% EG (розчин 1) та складу 52,5 об.% $\text{HNO}_3 + 32,5$ об.% HBr + 15 об.% EG (розчин 3) проходить через початок координат, що свідчить про дифузійне лімітування процесу розчинення. Для розчину з максимальним вмістом EG (20 об.% $\text{HNO}_3 + 20$ об.% HBr + 60 об.% EG), що формує поверхню типу "лимонная корка", залежність $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ описується прямою, яка також екстраполюється в початок координат (розчин 2), тобто відображає дифузійний механізм процесу розчинення.

Для цих же розчинів були досліджені температурні залежності швидкості травлення InSb (рис. 3.25, б) та розраховано уявну енергію активації. Так, для розчинів 1 та 2 вона становить 9,4 кДж/моль та 22,2 кДж/моль відповідно, що

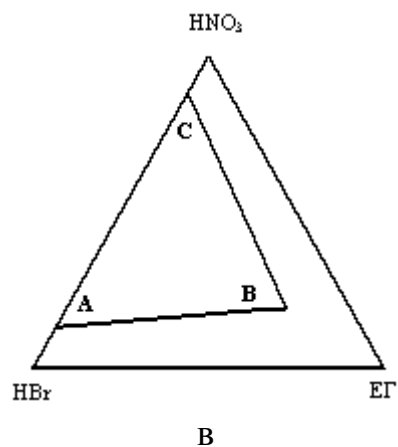
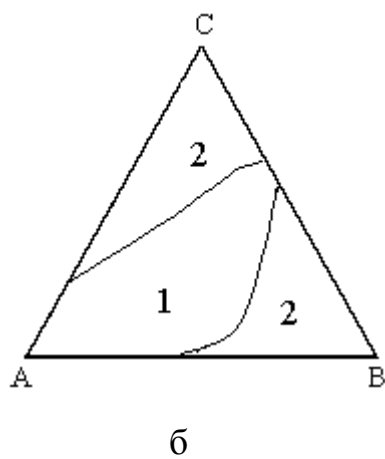
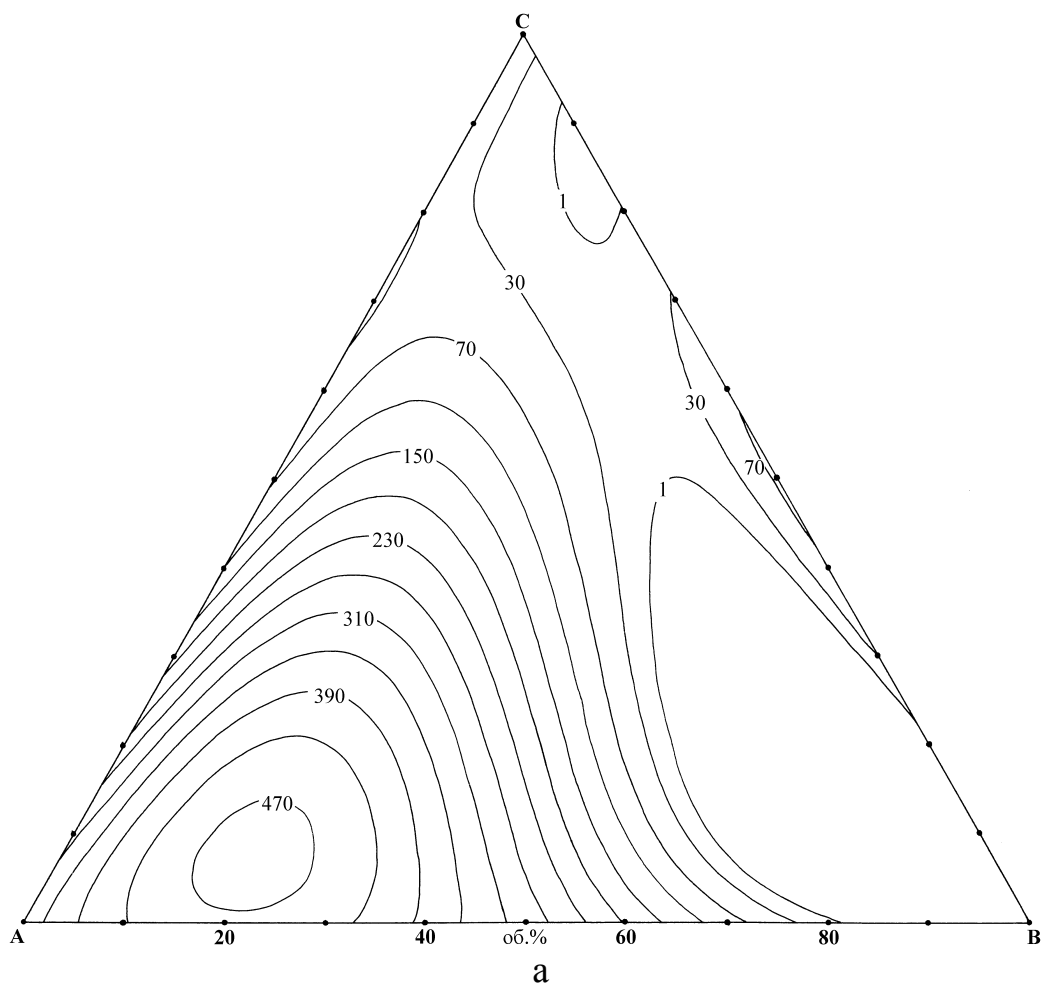


Рис. 3.24. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 296\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--EG}$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{EG}$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

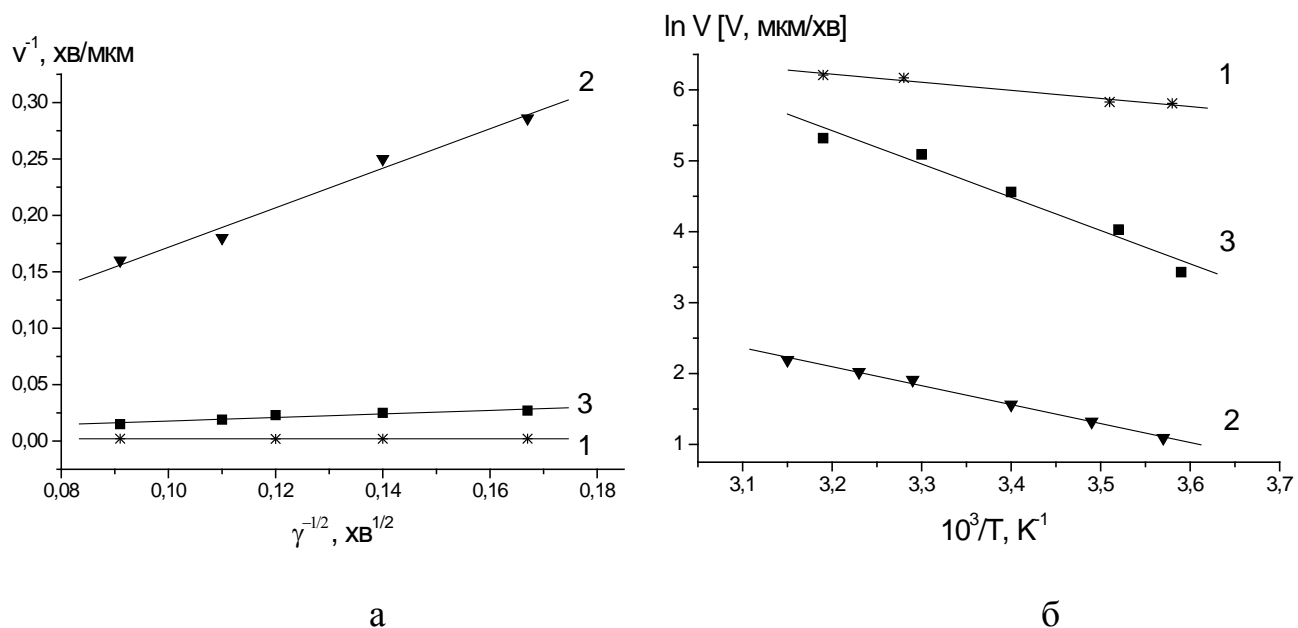


Рис. 3.25. Залежність швидкості розчинення InSb від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах системи HNO_3 – HBr –ЕГ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 20 : 20 : 60; 3 – 52,5 : 32,5 : 15.

підтверджує дифузійне лімітування процесу розчинення і узгоджується з залежністю швидкості розчинення від швидкості обертання диску. Що стосується E_a розчину 3, то вона становить 39,0 кДж/моль, тобто, згідно отриманому значенню процес травлення InSb в даному розчині протікає за змішаним механізмом. Суперечності між результатами, що були отримані при дослідженні швидкості розчинення від швидкості обертання диску (дифузійне лімітування) та від температури (змішаний механізм) для розчину 3, можуть бути пояснені тим, що в змішаній кінетиці, очевидно, переважають дифузійні стадії.

3.3.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи HNO_3 – HBr –ЕГ

На рис. 3.26, а приведена залежність швидкості розчинення GaAs від складу розчинів системи HNO_3 – HBr –ЕГ. Видно, що максимальна швидкість травлення GaAs знаходиться в області розчинів, збагачених HBr, а додавання HNO_3

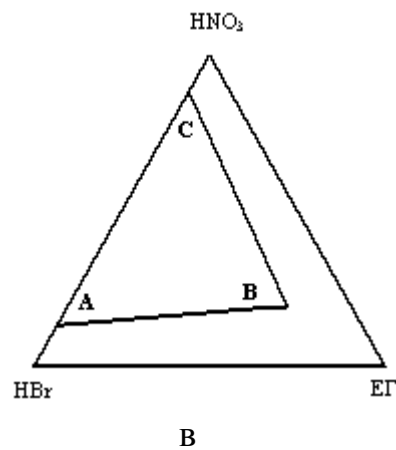
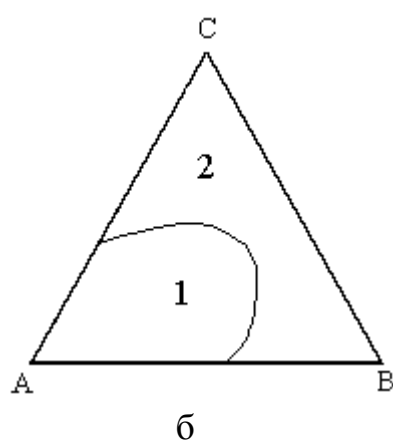
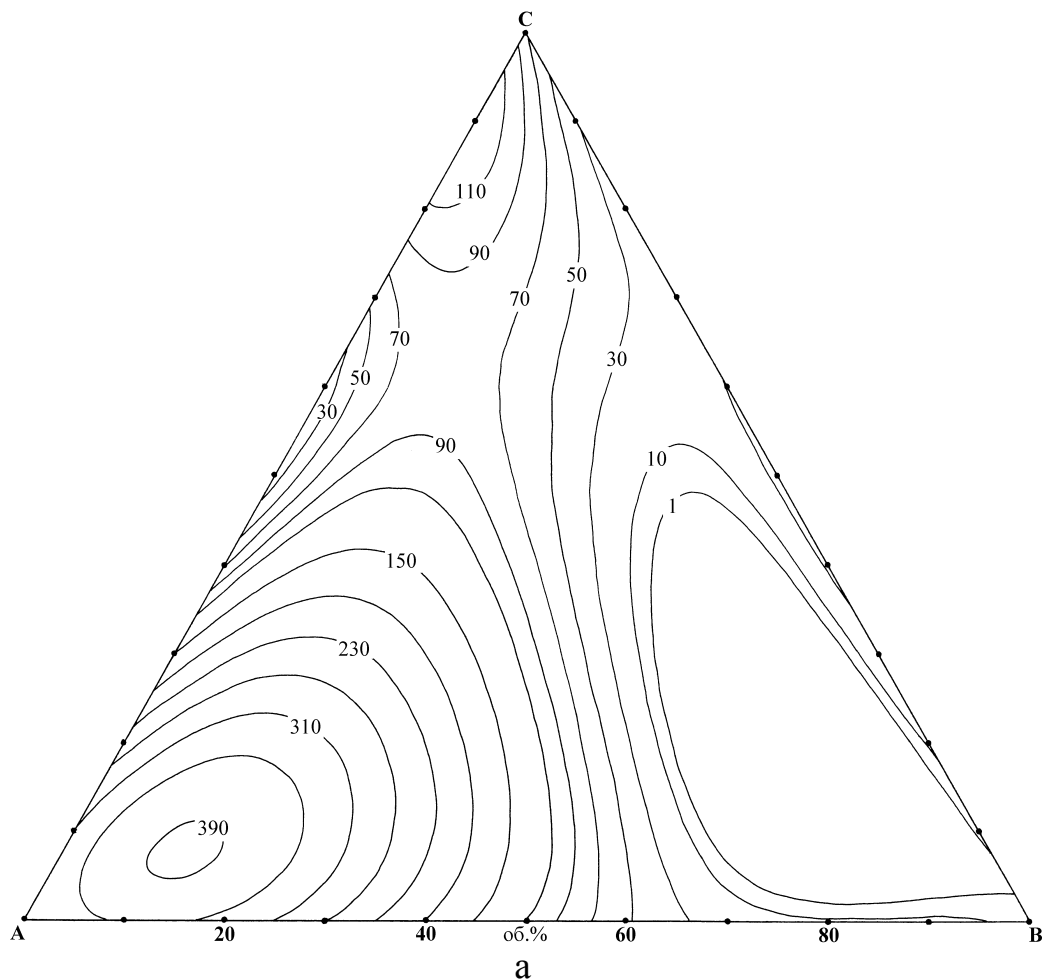


Рис. 3.26. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{HNO}_3\text{--HBr--EG}$ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{EG}$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 90:10:0 (в).

уповільнює процес розчинення. Швидкість розчинення ще більше сповільнюється при зростанні вмісту ЕГ і досягає мінімальних значень в області, прилеглій до кута В. Однак, як і у випадку розглянутих раніше систем, травлення GaAs прискорюється в розчинах з великим вмістом HNO_3 . Вибір інтервалу складів, що вивчався, показано на рис. 3.26, в.

За результатами кінетичних досліджень на потрібній діаграмі виділено дві області складів, що характеризуються різним характером травлення поверхні зразків GaAs (рис. 3.26, б). Область поліруючих травильних композицій (1) обмежена розчинами з вмістом HNO_3 від 10 до 60 об.%, HBr від 90 до 40 об.%, та ЕГ від 50 до 0 об.%. Швидкість хімічного полірування в цій області змінюється від 10 до 390 мкм/хв. Область розчинів 2 характеризується високим вмістом HNO_3 і є неpoliруючою: оброблені в таких розчинах поверхні мають поверхню сірий колір, а швидкість травлення знаходиться в інтервалі від 1 до 90 мкм/хв. Розчини, що збагачені ЕГ (кут В), формують поверхню типу "лимонная корка", а швидкість травлення становить 1-20 мкм/хв. На рис. 3.27 представлена мікроструктура поверхні GaAs після травлення в розчині складу 50 об.% HNO_3 + 50 об.% HBr.

Експериментальні дані дозволили зробити висновок, що в поліруючій області процес розчинення GaAs лімітується, як дифузійною стадією, так і змішаним механізмом. На рис. 3.28, а представлена залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості обертання диску. У випадку розчину 1 (12,5 об.% HNO_3 + 72,5 об.% HBr + 15 об.% ЕГ) пряма екстраполюється в початок координат, що свідчить про дифузійний механізм процесу розчинення, а пряма, що відповідає розчину 3 (52,5 об.% HNO_3 + 32,5 об.% HBr + 15 об.% ЕГ) відтинає на осі ординат відрізок, тобто процес розчинення проходить за змішаним механізмом. Процес травлення в розчині, який формує поверхню типу "лимонная корка", лімітується стадією дифузії, оскільки пряма для розчину 2 (20 об.% HNO_3 + 20 об.% HBr + 60 об.% ЕГ) проходить через початок координат.

Вивчення залежностей швидкості травлення від температури (рис. 3.28, б) підтверджує, що процес розчинення GaAs в розчинах 1 і 2 дійсно лімітується дифузійними стадіями, оскільки уявна E_a процесу складає відповідно 9,8 та 26,6

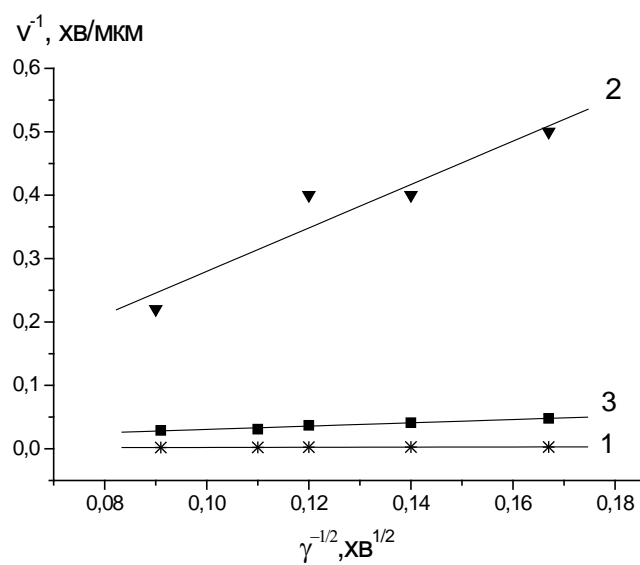


а

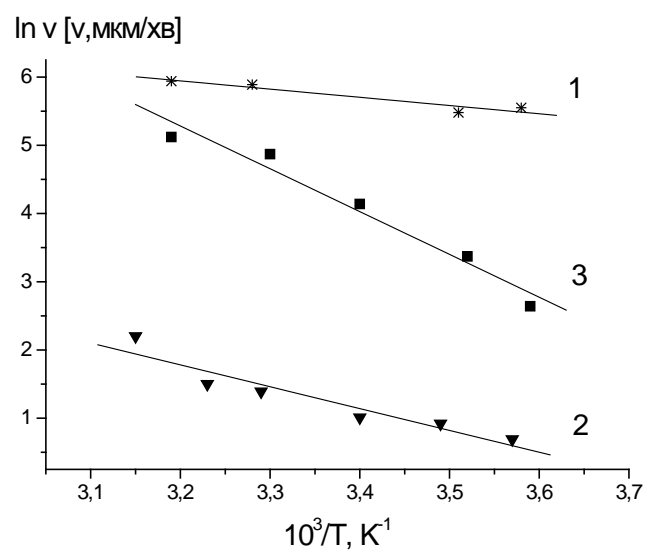


б

Рис. 3.27. Мікроструктура поверхні GaAs на сторонах А (а) та В (б) після травлення в розчині складу 50 об. % HNO_3 + 50 об. % HBr .



а



б

Рис. 3.28. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах системи HNO_3 - HBr -ЕГ при об'ємному співвідношенні $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 20 : 20 : 60; 3 – 52,5 : 32,5 : 15.

кДж/моль в той час, як в розчині 3 вона становить 52,1 кДж/моль, тобто розчинення GaAs в даному розчині контролюється кінетичними стадіями.

Деякі суперечності між результатами для розчину 3, що були отримані при дослідженні залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (змішана кінетика) і від температури (кінетичне лімітування) можуть бути пояснені тим, що в змішаній кінетиці, очевидно, переважають кінетичні процеси.

Висновки до розділу 3

Досліджено характер травлення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs в бромвиділяючих розчинах систем HNO_3 –HBr–органічний розчинник (диметилформамід, етиленгліколь та лактатна кислота). Побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса), досліджено кінетичні закономірності процесу розчинення та розмежовано області поліруючих та неpolіруючих розчинів для вказаних речовин в кожній з досліджених систем, а також встановлено вплив легування на характер хімічного травлення InAs.

Встановлено вплив різних органічних розчинників на процес травлення вказаних матеріалів в розчинах системи HNO_3 –HBr–органічний розчинник. З'ясовано, що при поступовому переході в ряду потрійних систем HNO_3 –HBr–ДМФА, HNO_3 –HBr–лактатна кислота, HNO_3 –HBr–ЕГ область поліруючих розчинів збільшується та покращується якість полірованої поверхні. Найкращі результати були отримані при використанні в'язкого розчинника – етиленгліколю.

Отримані результати стали основою для розробки травильних композицій та оптимізації режимів травлення досліджуваних напівпровідникових матеріалів. Травильні композиції досліджених систем можуть бути використані для ХДП InAs та InAs(Sn), InSb та GaAs з різною швидкістю розчинення матеріалу (1 – 510 мкм/хв). Поліруючі склади з великою швидкістю розчинення напівпровідникових сполук (85 – 290 мкм/хв) можна рекомендувати для використання в технологічних процесах хімічної різки та швидкого контрольованого зменшення товщини підкладок без пошкодження полірованої поверхні.

РОЗДІЛ 4

РІДКОФАЗНЕ ТРАВЛЕННЯ InAs, InSb та GaAs В БРОМВИДІЛЯЮЧИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Крім нітратної кислоти в складі травильної композиції окисником можуть виступати і інші речовини, наприклад H_2O_2 , однак застосування розчинів систем $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HNaI}$ для обробки напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ та $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ у літературі описано лише для випадків використання HCl та HF . Тим часом травильні суміші, до складу яких входять H_2O_2 і HBr , є перспективними. Нами досліджено кінетику розчинення InAs, InSb та GaAs в розчинах подвійної системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$ [146], а також систем $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$ –розчинник.

4.1. Хімічне травлення InAs, InSb та GaAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$

Кількісною характеристикою процесу травлення є швидкість розчинення матеріалу. На рис. 4.1 представлена концентраційна залежність швидкості травлення InAs, InAs(Sn), GaAs та InSb, з якого видно, що всі досліджувані матеріали розчиняються по-різному. Максимальна швидкість розчинення GaAs досягається в розчині, що містить 30 об.% H_2O_2 , причому при збільшенні вмісту H_2O_2 від 10 до 20 об.% швидкість розчинення спочатку зменшується. Що стосується швидкості розчинення InSb, то вона поступово зменшується із збільшенням вмісту в розчині H_2O_2 . У випадку InAs спостерігається залежність швидкості розчинення від легування зразка: швидкість розчинення InAs(Sn) та InAs зразків збільшується при підвищенні вмісту H_2O_2 в розчині, досягаючи максимального значення при 20 об.% H_2O_2 , однак у випадку легованих зразків вона в 1,5 рази нижча, ніж у випадку нелегованих. Такий вплив легування можна пояснити тим, що при взаємодії олова з розчином травника утворюються продукти взаємодії, які сповільнюють процес розчинення InAs.

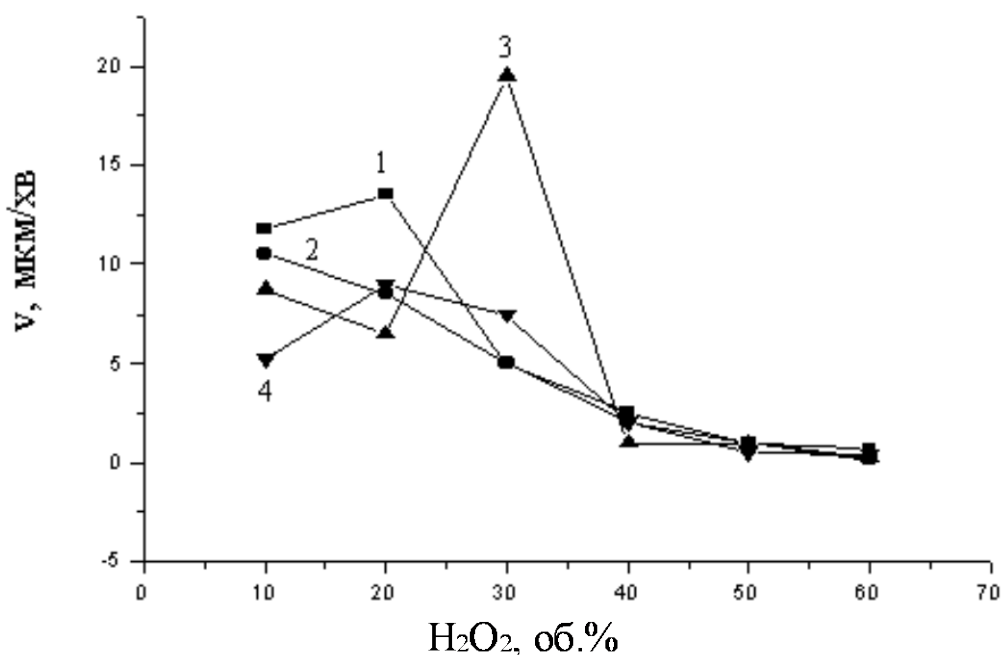


Рис 4.1. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs (1), InSb (2), GaAs (3) та InAs(Sn) (4) в розчинах системи H_2O_2 –HBr.

Для того, щоб визначити, якими стадіями лімітується процес розчинення GaAs, InSb, а також InAs і InAs(Sn), була вивчена залежність швидкості розчинення зазначених матеріалів від швидкості обертання диску та температури. Залежності швидкості травлення в розчинах системи H_2O_2 –HBr, що містять 90(а) та 60(б) об.% HBr побудовані в координатах $v = f(\gamma^{1/2})$ і представлені на рис. 4.2, а, б. Видно, що хімічне травлення в обох досліджуваних розчинах лімітується дифузійною стадією, оскільки прямі можуть бути екстрапольовані в початок координат, причому механізм розчинення в межах використаних нами швидкостей обертання диску (від 36 до 120 $хв^{-1}$) є гранично дифузійним. Для підтвердження отриманих закономірностей були побудовані ці ж залежності в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ (рис. 4.2, в, г). Отримані результати підтвердили, що розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів дійсно лімітується дифузійними стадіями, оскільки і в цьому випадку відповідні прямі екстрапольуються в початок координат, причому з підвищенням вмісту в розчині HBr кут нахилу прямих зменшується. Якщо врахувати, що при дифузійному

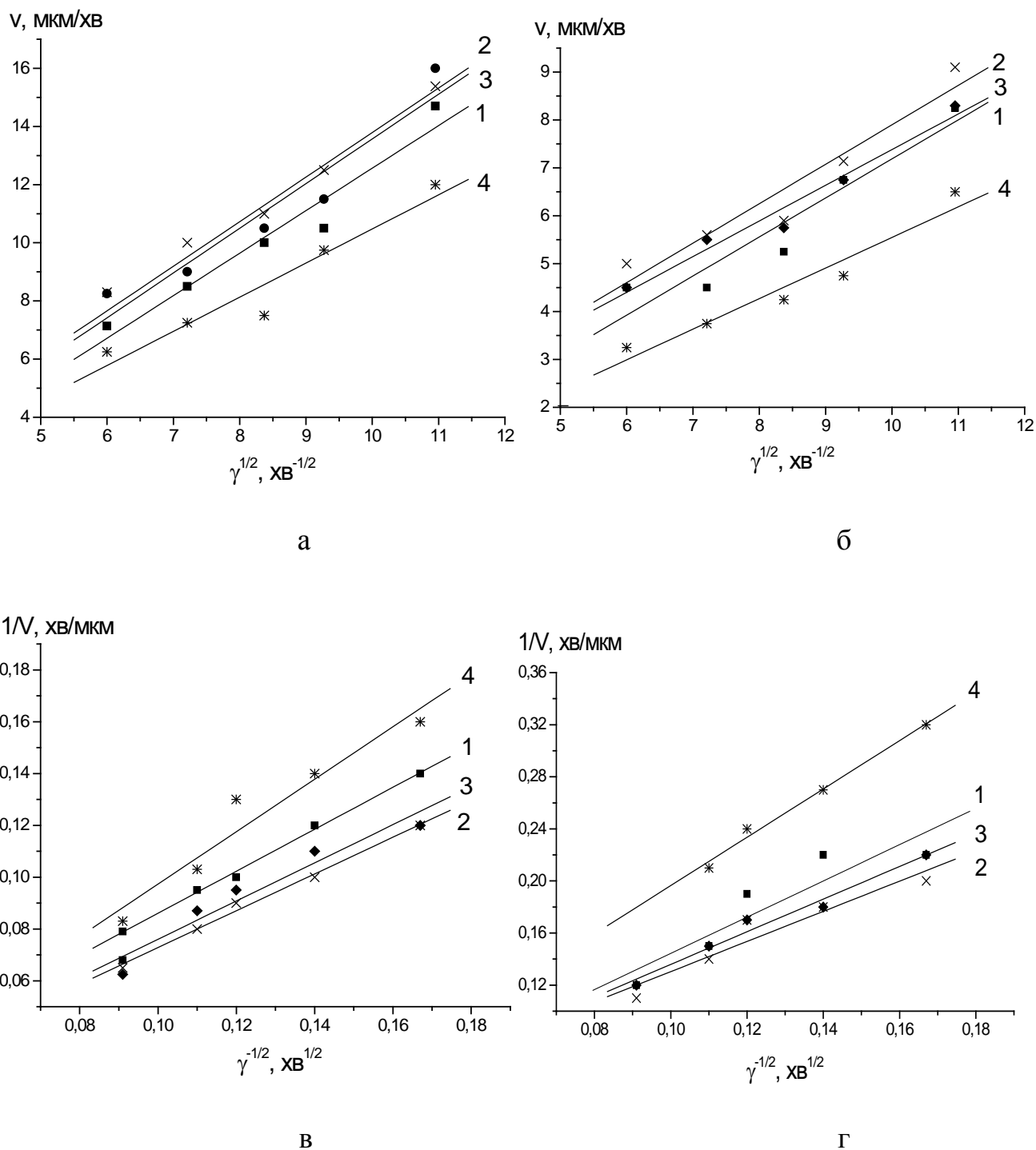


Рис. 4.2. Залежність швидкості розчинення InAs (1), InAs(Sn) (2), InSb (3) та GaAs (4) від швидкості перемішування в координатах $v \sim \gamma^{1/2}$ (а, б) та $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ (в, г) ($T = 297 \text{ K}$) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$, що містять 90 (а, в) та 60 (б, г) об.% HBr.

лімітуванні процесу розчинення дійсний вираз: $v \sim (a/DC_0) \gamma^{-1/2}$, де D – коефіцієнт дифузії, a – постійна, C_0 – концентрація активного компонента в розчині, то зменшення кута нахилу прямих на рис.4.2, в, г можна пояснити тільки збільшенням C_0 , оскільки D і a у даному випадку будуть постійними для всіх досліджуваних розчинів. Отже, при переході до розчинів з великою концентрацією HBr концентрація активних частинок збільшується, оскільки кут нахилу прямих зменшується. Це свідчить про те, що між компонентами травника дійсно протікає взаємодія, а активним компонентом таких розчинів є бром, що виділяється. Якщо до таких розчинів додати органічну кислоту, то можна домогтися рівномірного виділення Br_2 протягом визначеного часу: при витраті броду, що виділився в результаті взаємодії компонентів травника, будуть утворюватися нові порції Br_2 , що дозволить у певному часовому інтервалі стабілізувати швидкість травлення напівпровідникової речовини.

Для тих же розчинів була вивчена і температурна залежність швидкості розчинення в інтервалі 279-315 K, а на рис.4.3 показано отримані залежності для розчинення InAs, InAs(Sn), InSb і GaAs в розчинах, що містять 90(а) та 60(б) об.% HBr. Встановлено, що для розчинів з найбільшим вмістом HBr (90 об.%) E_a не перевищує 30 кДж/моль і становить відповідно: для InAs – 5,7 кДж/моль, для InAs(Sn) – 9,9 кДж/моль, для InSb – 12,2 кДж/моль та для GaAs – 15,7 кДж/моль, тобто процес розчинення напівпровідникових матеріалів в досліджуваних розчинах дійсно лімітується дифузійними обмеженнями. Що стосується розчинів, які містять 60 об.% HBr, то температурна залежність швидкості розчинення InSb та GaAs свідчить про змішаний механізм процесу розчинення, оскільки E_a цих сполук становлять 33,4 кДж/моль та 40,2 кДж/моль відповідно. Суперечності між результатами, що були отримані при дослідженні залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (дифузійне лімітування) і температури (змішана кінетика) можуть бути пояснені тим, що в змішаній кінетиці переважають дифузійні процеси, особливо у випадку InSb. E_a процесу розчинення InAs становить 28,0 кДж/моль, а InAs(Sn) – 29,1 кДж/моль, що підтверджує дифузійне лімітування процесу розчинення цих сполук.

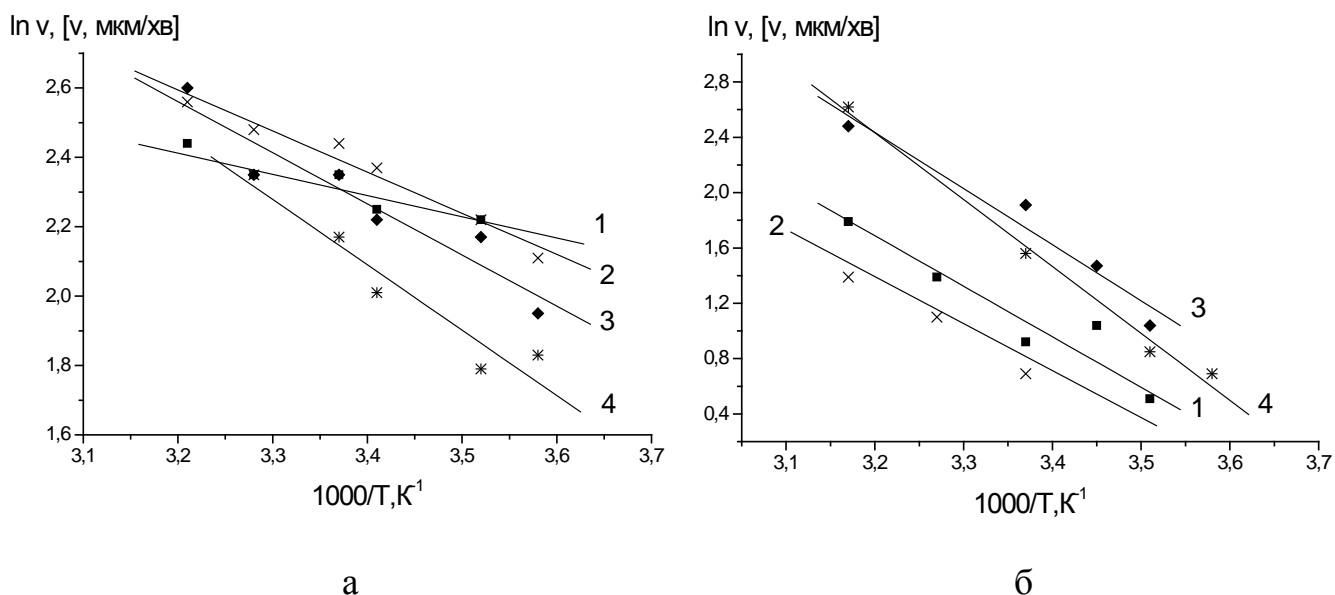


Рис. 4.3. Температурна залежність швидкості розчинення InAs (1), InAs(Sn) (2), InSb (3), та GaAs (4) в розчинах системи H_2O_2 –HBr, що містять 90 (а) та 60 (б) об.% HBr ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$).

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що розчини системи H_2O_2 –HBr можуть бути використані як основа поліруючих травильних композицій для обробки InAs, GaAs та InSb, оскільки їх розчинення в таких розчинах лімітується переважно дифузійними стадіями. На підставі вивчення кінетики і механізму розчинення зазначених напівпровідникових матеріалів у розчинах системи H_2O_2 –HBr оптимізовано склади поліруючих травників і підібрано технологічні режими обробки поверхні.

4.2. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи H_2O_2 – HBr - оксалатна кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)

4.2.1. Взаємодія нелегованого і легованого InAs з розчинами системи H_2O_2 – HBr - $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

Кінетику розчинення InAs та InAs(Sn) вивчали по методиці, описаній в 2.1. Діаграми “склад травника – швидкість травлення” (рис. 4.4, а і 4.5, а) побудовані

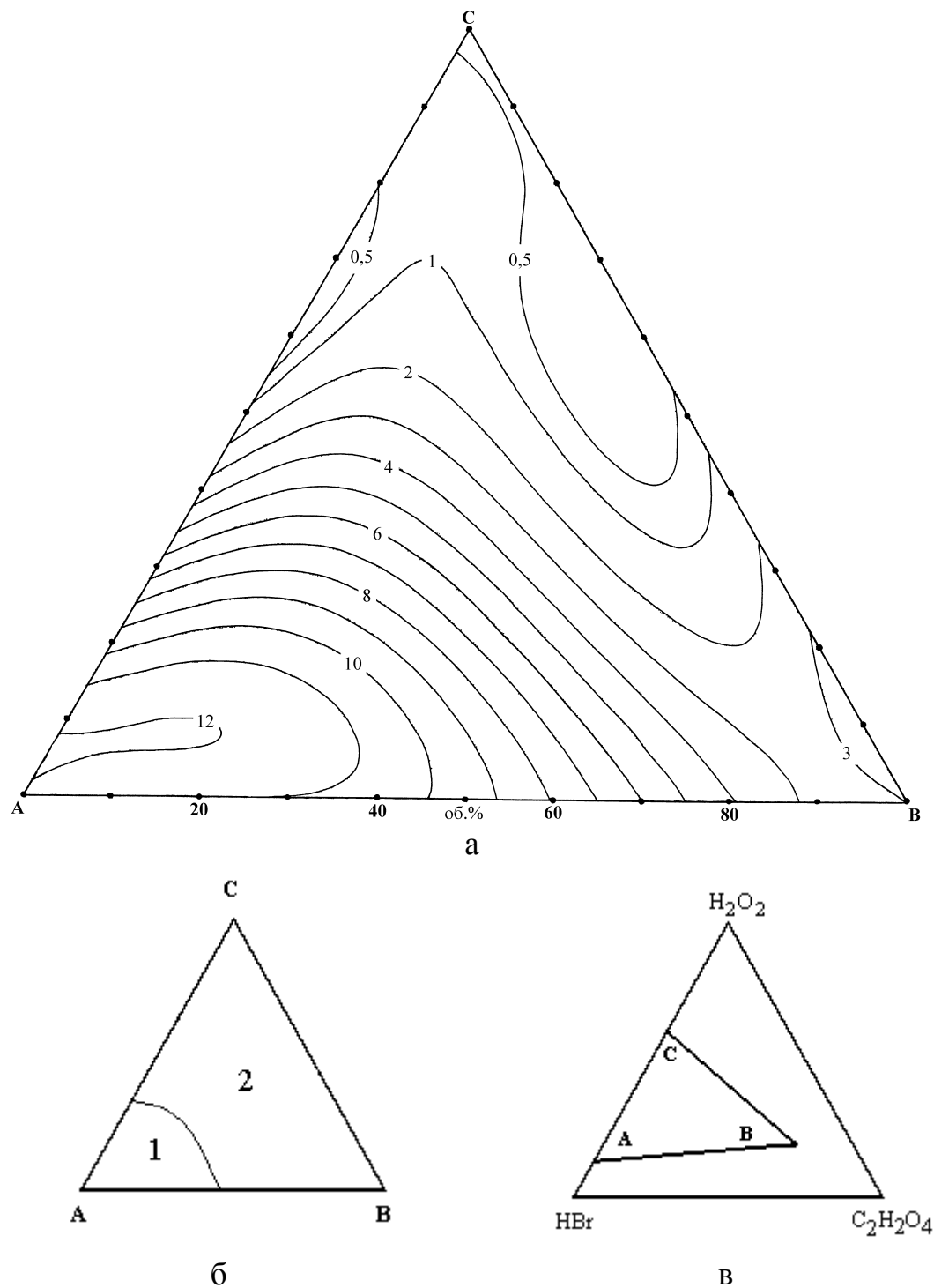


Рис 4.4. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 296\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неполіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 60:40:0 (в).

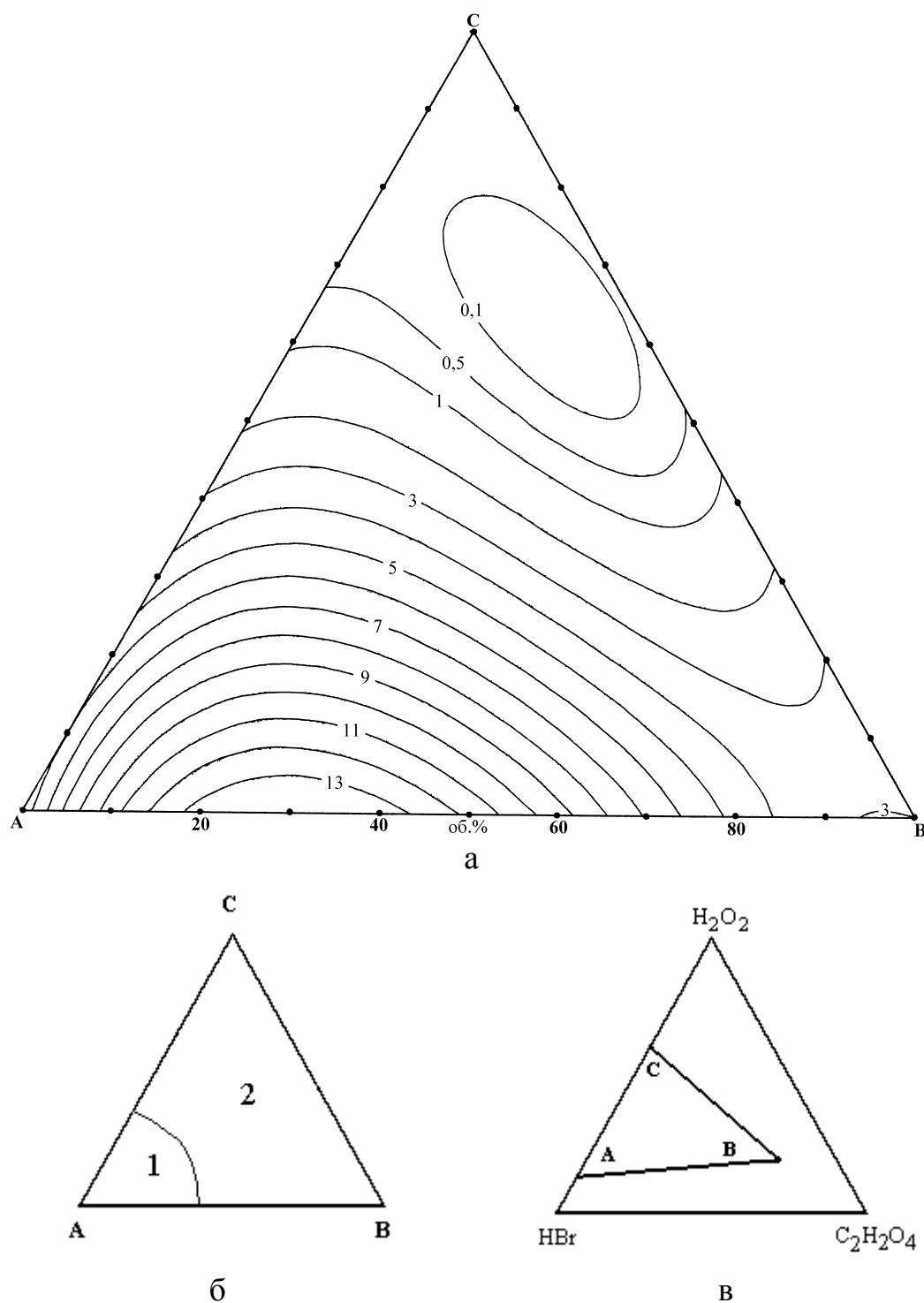
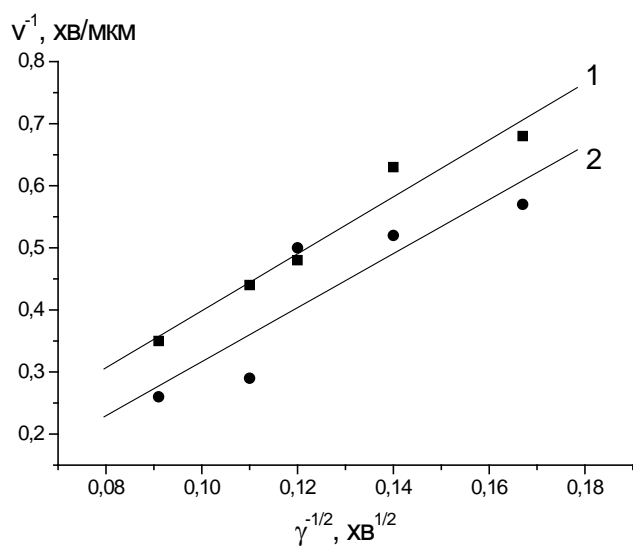


Рис 4.5. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs(Sn) (а) (мкм/хв, $T = 296\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 60:40:0 (в).

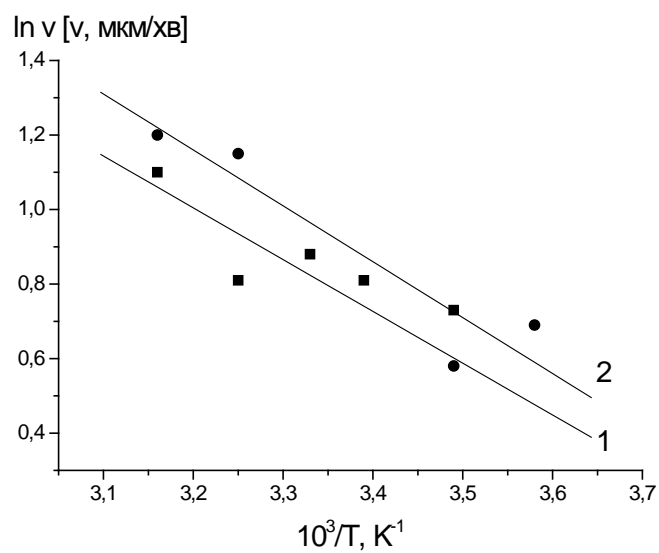
за допомогою методу математичного планування на сімплексах, а область складів вихідних компонентів, в якій вивчалась концентраційна залежність швидкості розчинення, показана на рис. 4.4, в і 4.5, в. Видно, що розчини з максимальною швидкістю розчинення InAs знаходяться поблизу кута А (максимальний вміст HBr), а розчини з мінімальними швидкостями розчинення розміщені в верхній та правій нижній частині трикутника Гіббса поблизу сторони СВ. Легування InAs оловом веде до зменшення швидкості травлення, проте слід відмітити, що в розчинах, які збагачені на HBr і містять невелику кількість $C_2H_2O_4$, легований зразок розчиняється швидше, ніж нелегований. Область поліруючих розчинів 1 (рис. 4.4, б і 4.5, б) розташована в збагаченій HBr частині трикутника і обмежена концентраціями $[H_2O_2]$ – 10-20 об.%, $[HBr]$ – 90-75 об.%, $[C_2H_2O_4]$ – 15-0 об.%. Швидкість травлення в цій області змінюється від 10 до 12 мкм/хв для InAs та від 5 до 11 мкм/хв для InAs(Sn). Зразки після травлення в неpolіруючих розчинах (область 2) характеризуються блискучою поверхнею, на якій спостерігаються ямки травлення, а швидкість розчинення в цій області становить 0,5-10 мкм/хв. Для легованого матеріалу область поліруючих травників менша, ніж для нелегованого.

Для деяких розчинів з різних областей діаграми Гіббса були побудовані залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску, які приведені на рис. 4.6, а, в. Видно, що розчинення InAs і InAs(Sn) як в розчині 1 (20 об.% H_2O_2 +20 об.% HBr+60 об.% $C_2H_2O_4$), так і в розчині 2 (25 об.% H_2O_2 +60 об.% HBr+15 об.% $C_2H_2O_4$) лімітується стадіями дифузії, оскільки прямі 1 та 2 екстраполюються в початок координат.

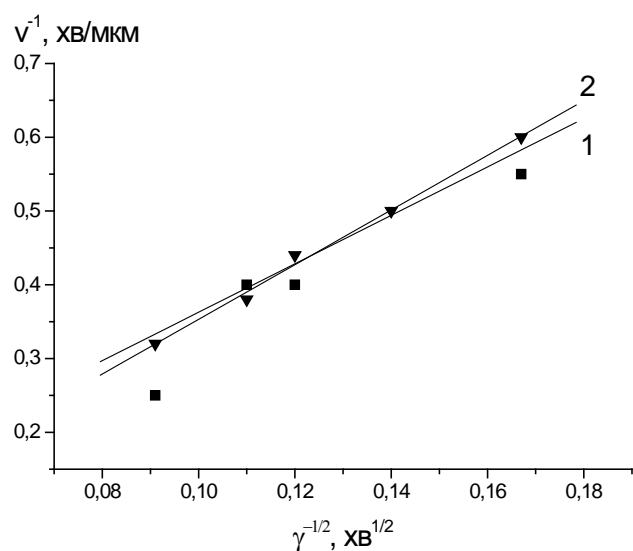
Вивчення температурних залежностей (рис. 4.6, б, г) підтверджує, що процес розчинення даних напівпровідникових сполук в розчинах 1 та 2 дійсно обмежується дифузійними стадіями, оскільки уявна енергія активації для розчинення InAs складає 7,7 кДж/моль (розчин 1) та 12,1 кДж/моль (розчин 2), а для InAs(Sn) – 15,1 кДж/моль (розчин 1) та 9,4 кДж/моль (розчин 2).



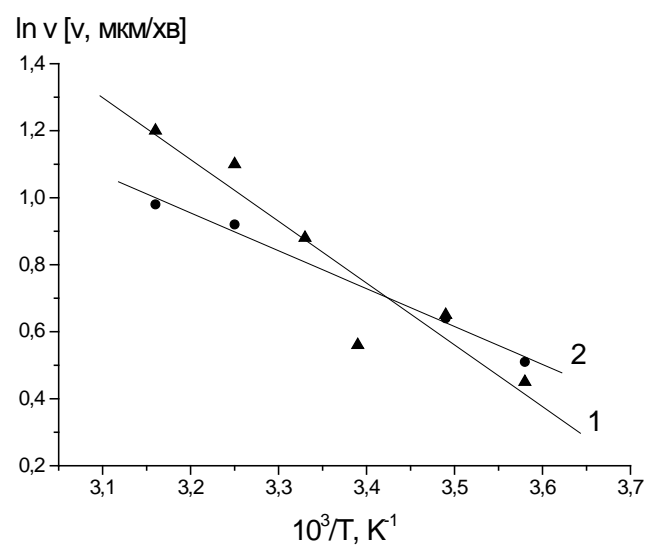
а



б



в



г

Рис. 4.6. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InAs(Sn) (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296$ K) (а, в) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б, г) в розчинах системи H_2O_2 –HBr– $C_2H_2O_4$ при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HBr : C_2H_2O_4$: 1 – 20 : 20 : 60; 2 – 25 : 60 : 15.

4.2.2. Хімічне розчинення InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

На рис. 4.7, а представлена концентраційна залежність швидкості травлення InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в інтервалі концентрацій, представленою на рис. 4.7, в. В області збагачених HBr розчинів спостерігається найбільша швидкість розчинення InSb в цій системі (~ 16 мкм/хв), оскільки саме тут виділяється найбільша кількість елементарного Br_2 , і фактично розчинення InSb проходить в розчинах системи $\text{Br}_2 - \text{HBr}$. При поступовому додаванні окисника швидкість травлення зменшується і в області кута С (збагачені H_2O_2 розчини) вона є мінімальною ($\sim 0,5$ мкм/хв).

За кінетичними даними на потрібній діаграмі виділено дві області складів, що характеризуються різним характером травлення поверхні InSb (рис. 4.7, б). Область 1 – з вмістом H_2O_2 від 10 до 25 об. %, HBr від 90 до 80 об. % та $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ від 0 до 20 об. % - характеризується високою поліруючою здатністю, а швидкість ХТ в ній змінюється від 7 до 16 мкм/хв. Область 2 обмежує неpoliруючі розчини, які формують блискучу поверхню з ямками травлення.

Для двох розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, що містять 20 об. % $\text{H}_2\text{O}_2 + 20$ об. % HBr + 60 об. % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (1) та 25 об. % $\text{H}_2\text{O}_2 + 60$ об. % HBr + 15 об. % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (2) побудовано залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (рис. 4.8, а). Оскільки пряма 1 та пряма 2 екстраполюються в початок координат, то процес взаємодії InSb з цими розчинами характеризується дифузійним обмеженням.

Для цих же розчинів були побудовані температурні залежності швидкості розчинення (рис. 4.8, б) та розрахована уявна енергія активації процесу. Отримані результати свідчать про дифузійне лімітування процесу розчинення InSb в розчині 1 ($E_a = 23,8$ кДж/моль) та в розчині 2 ($E_a = 12,6$ кДж/моль).

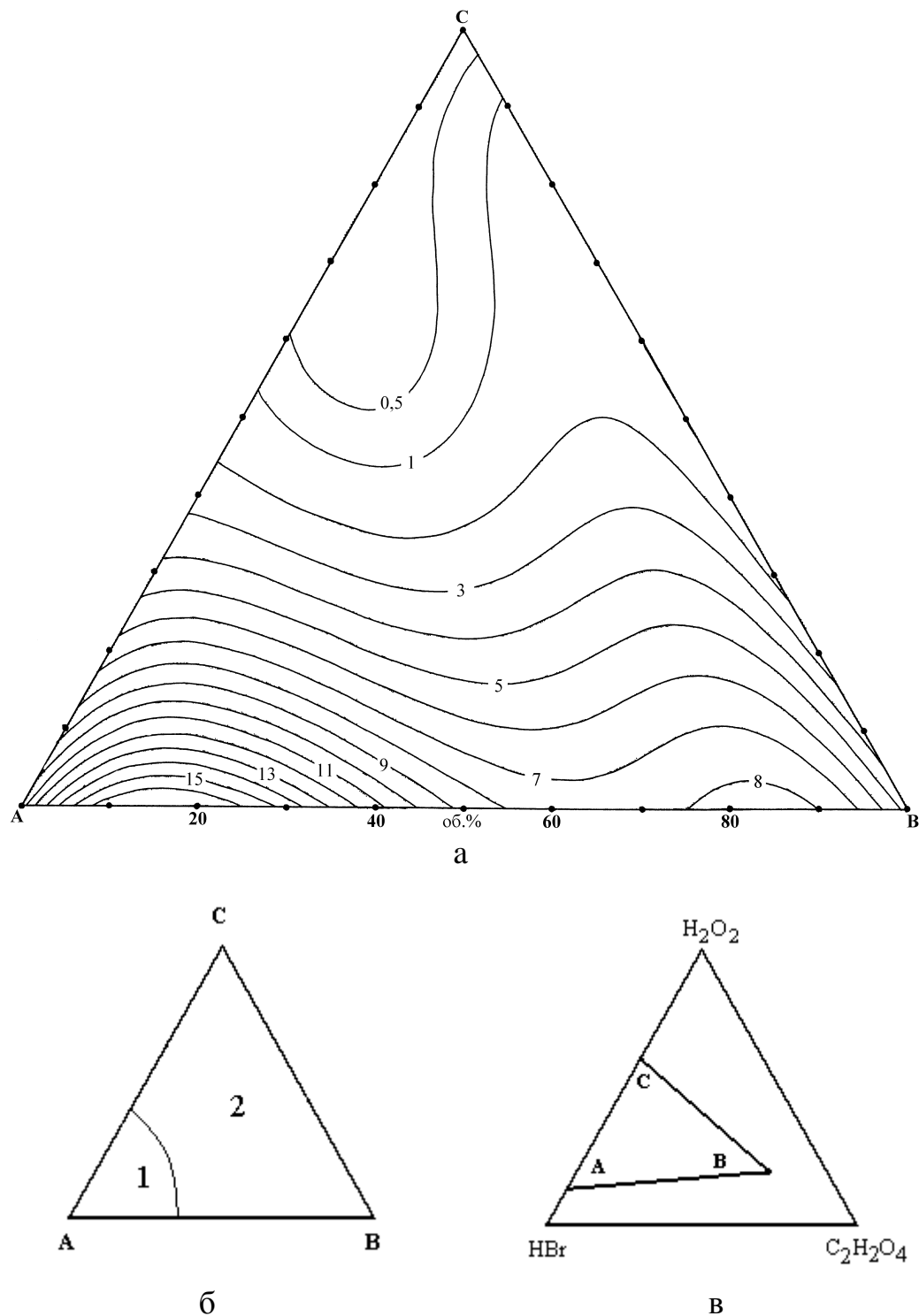


Рис 4.7. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 296$ К, $\gamma = 86$ хв⁻¹) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі H₂O₂–HBr–C₂H₂O₄ при об'ємному співвідношенні H₂O₂ : HBr : C₂H₂O₄ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 60:40:0 (в).

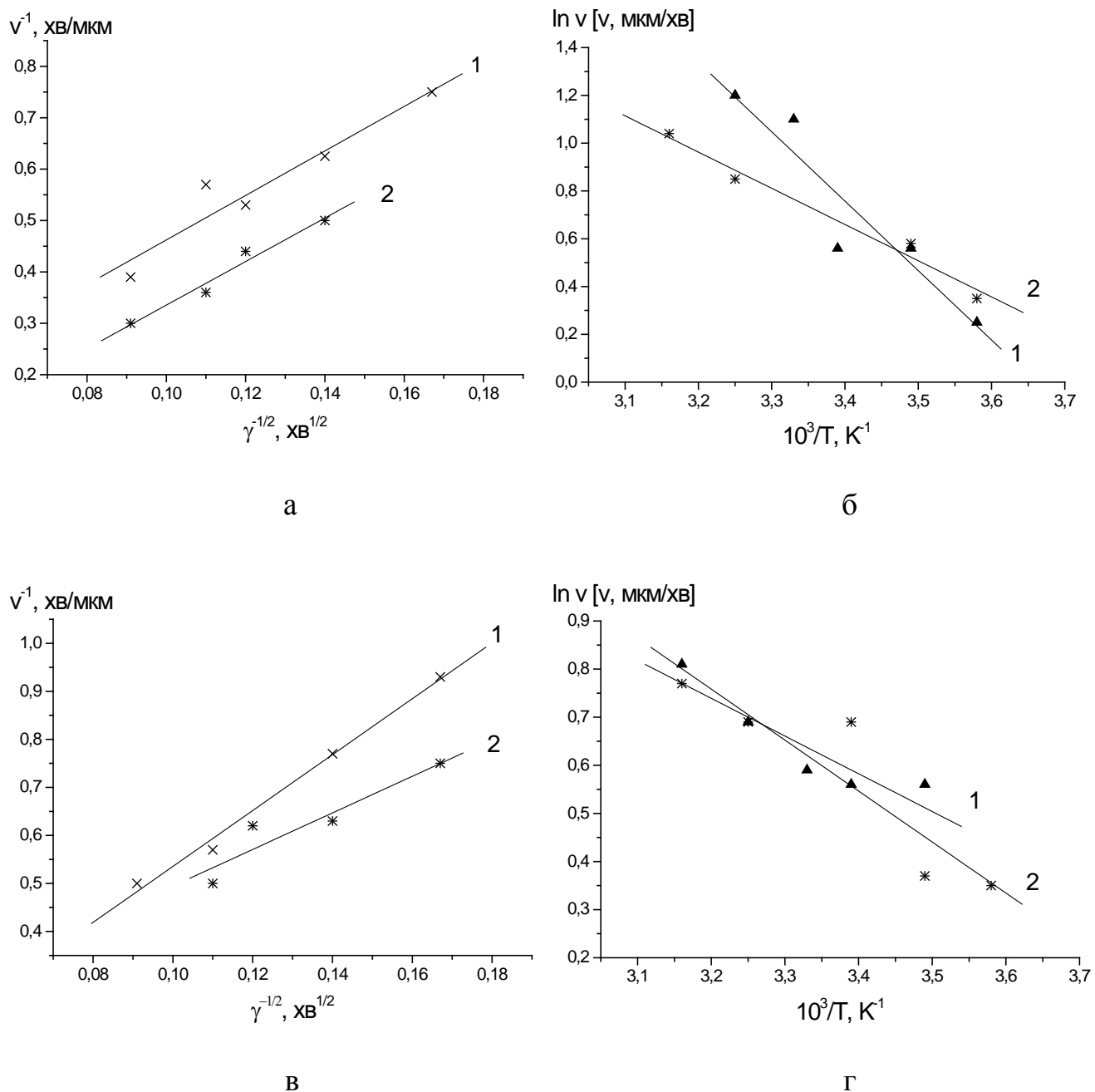


Рис. 4.8. Залежність швидкості розчинення InSb (а, б) та GaAs (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296$ К) (а, в) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б, г) в розчинах системи H_2O_2 –HBr– $C_2H_2O_4$ при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HBr : C_2H_2O_4$: 1 – 20 : 20 : 60; 2 – 25 : 60 : 15.

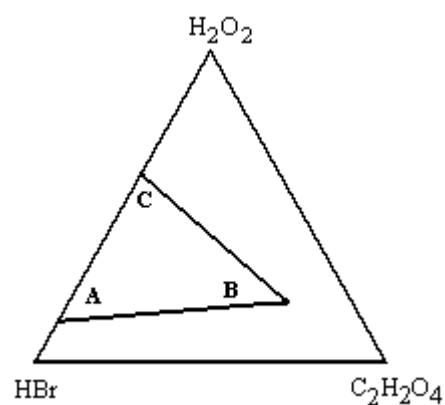
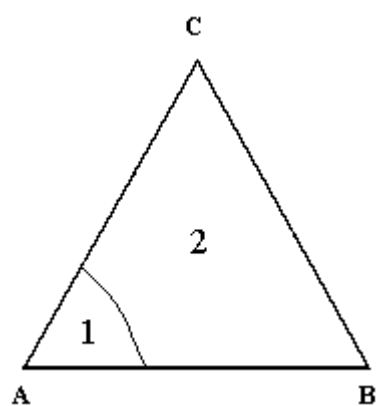
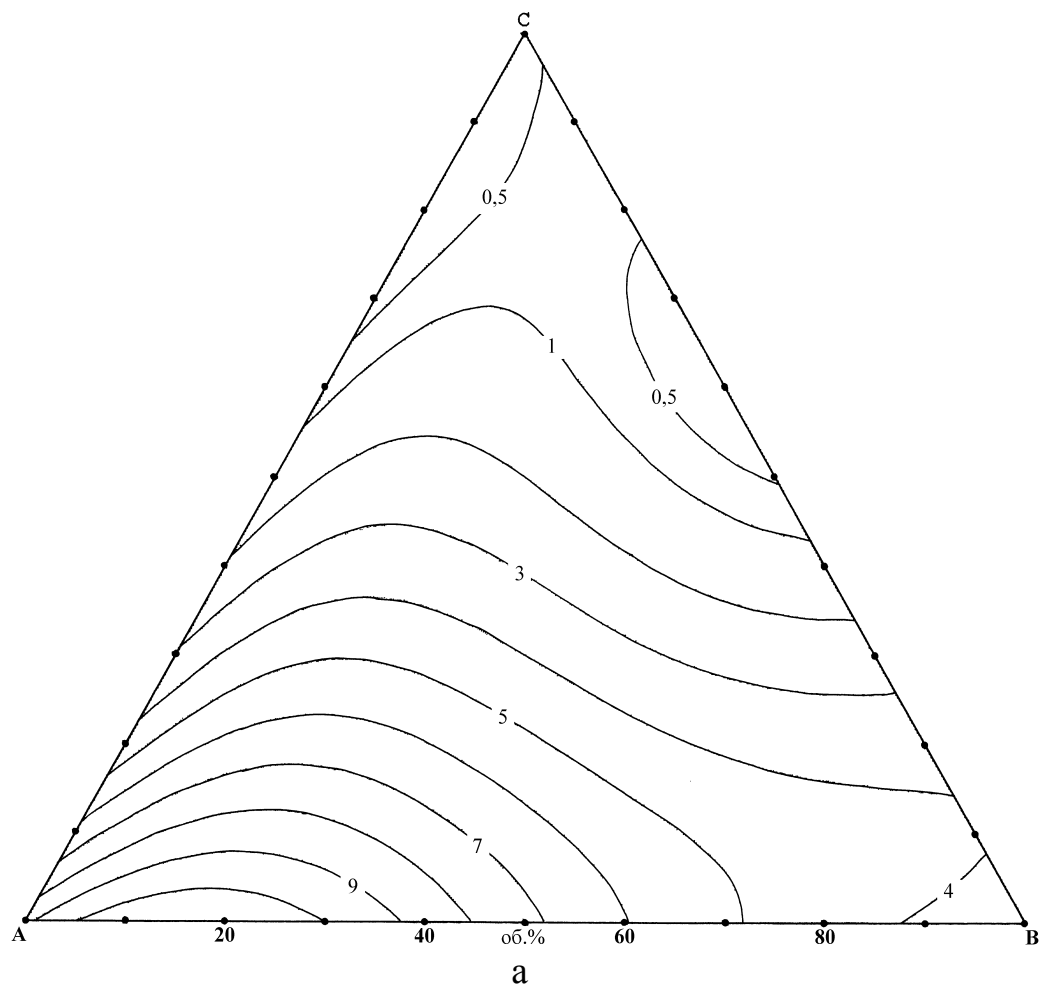
4.2.3 Дослідження взаємодії GaAs з розчинами системи H_2O_2 – HBr – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

Серед досліджуваних нами напівпровідникових сполук GaAs має найменшу швидкість травлення в розчинах даної системи, про що свідчить концентраційна залежність швидкості розчинення GaAs, яка приведена на рис.4.9, а. Вибір досліджуваного інтервалу складів представлено на рис.4.9, в. З діаграми Гіббса видно, що зразок швидше травиться в розчинах, збагачених на HBr (швидкість розчинення досягає 10 мкм/хв) і найповільніше – в розчинах з максимальним вмістом H_2O_2 (~0,5 мкм/хв).

Характеризуючи стан поверхні досліджуваного матеріалу, можна виділити (рис.4.9,б) область поліруючих розчинів (1), яка обмежена концентраціями $[\text{H}_2\text{O}_2]$ – 10-20 об.%, $[\text{HBr}]$ – 90-75 об.%, $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$ – 15-0 об.%, та область неpolіруючих розчинів (2), які формують блискучу, але рельєфну поверхню.

Для з'ясування механізму перебігу реакції досліджена залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості обертання диску в розчинах 1 (20 об. % H_2O_2 +20 об. % HBr +60 об. % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) та 2 (25 об. % H_2O_2 +60 об. % HBr +15 об. % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), яка представлена на рис.4.8, в. Видно, що прямі 1 та 2 можна екстраполювати в початок координат, тобто процес розчинення GaAs в даних розчинах лімітується стадіями дифузії. Отримані дані підтверджуються температурними залежностями швидкості розчинення GaAs (рис.4.8, г), за допомогою яких була розрахована уявна енергія активації. Для обох розчинів вона не перевищує 30 кДж/моль і становить 6,5 кДж/моль (розчин 1) та 8,8 кДж/моль (розчин 2), що відповідає дифузійному обмеженню процесу розчинення.

Таким чином, досліджено характер взаємодії нелегованого і легованого оловом InAs, GaAs та InSb з розчинами системи H_2O_2 - HBr - $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ і встановлено, що, як і у випадку з HNO_3 , поступове збільшення вмісту окисника (H_2O_2) приводить до зменшення швидкості травлення. Розчини з максимальним вмістом H_2O_2 характеризуються мінімальною швидкістю розчинення (0,5 мкм/хв), тоді як суміші, що містять велику кількість HBr розчиняють досліджувані



б

в

Рис 4.9. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs (а) (мкм/хв, $T = 296\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі H_2O_2 -HBr- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 60:40:0 (в).

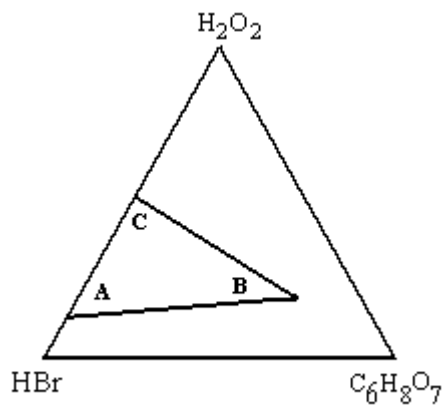
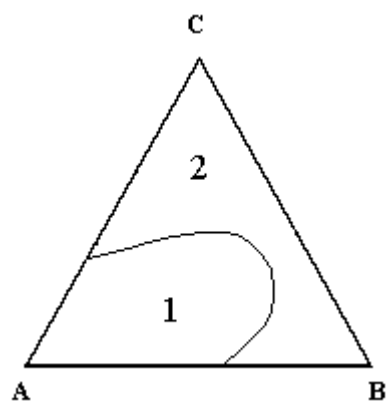
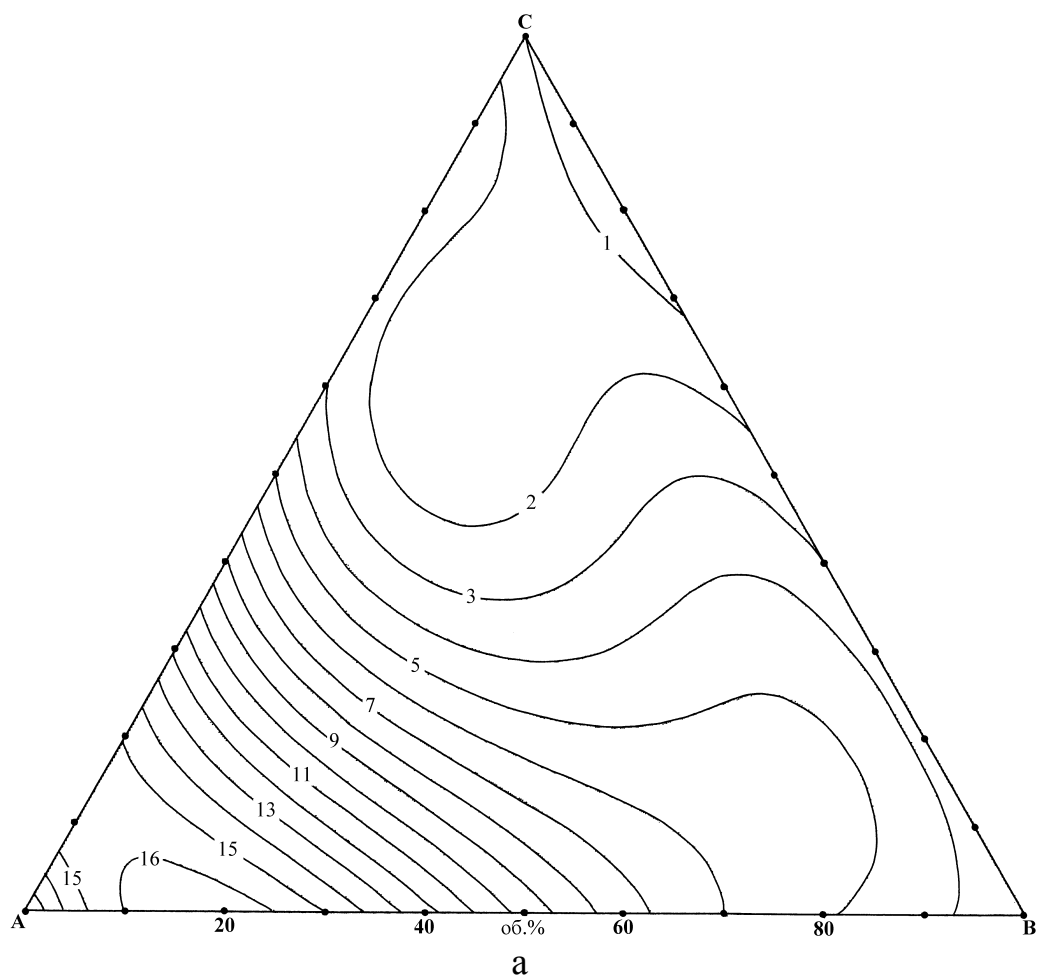
напівпровідникові матеріали найшвидше. Легування InAs оловом, як і випадку композицій $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічний розчинник, призводить до зменшення швидкості розчинення, а також до збільшення неполіруючої області.

4.3. Дослідження взаємодії InAs, InSb, та GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ – цитратна кислота

Цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) відома як один з найкращих комплексантів, який має широке використання при створенні травильних композицій для обробки напівпровідників. Тому слід було очікувати, що введення $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ до складу бромвиділяючих травників дасть змогу розширити діапазон поліруючих складів розчинів, зменшити швидкості розчинення та покращити якість полірованої поверхні.

4.3.1. Хімічне травлення нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ – цитратна кислота

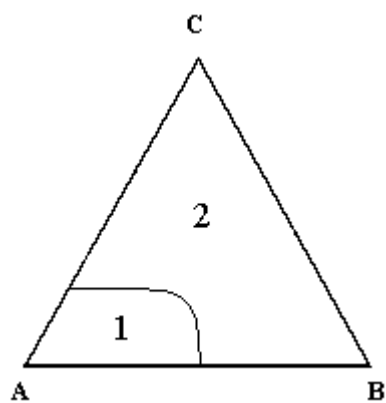
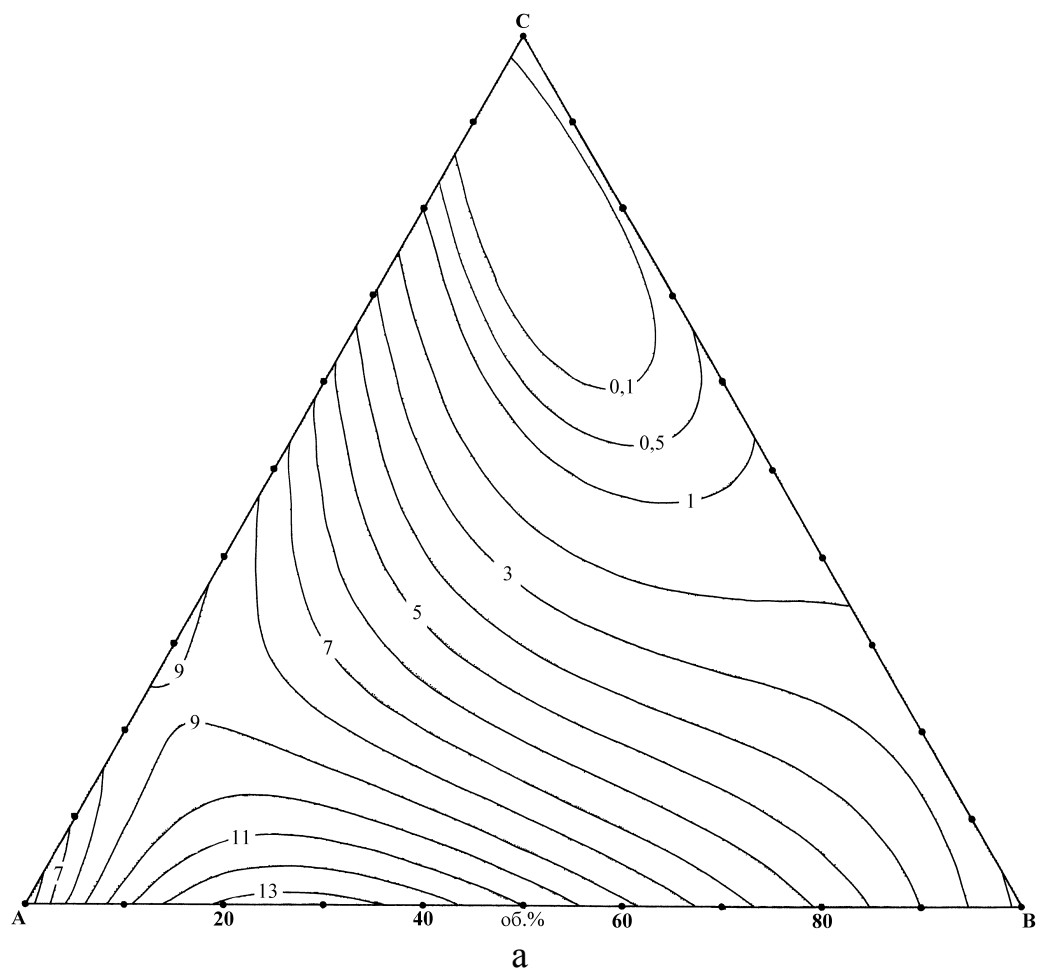
Діаграми “склад травника – швидкість травлення” (рис. 4.10, а і 4.11, а) побудовані за допомогою методу математичного планування на сімплексах при температурі 296 К та швидкості обертання диску $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$, а область складів вихідних компонентів показана на рис. 4.10, в та 4.11, в. Видно, що максимальна швидкість розчинення у вказаних розчинах знаходиться в області, яка збагачена на HBr. Ділянки з мінімальними швидкостями розчинення розміщені в області трикутника з найбільшим вмістом H_2O_2 (кут С). Введення до розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ цитратної кислоти в порівнянні з оксалатною сприяє зменшенню швидкості розчинення як InAs, так і InAs(Sn), однак незначна кількість $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в розчинах збагачених на HBr веде до прискорення травлення цих сполук. Концентраційні залежності швидкості розчинення обох зразків подібні між собою, але легування InAs оловом призводить до уповільнення процесу



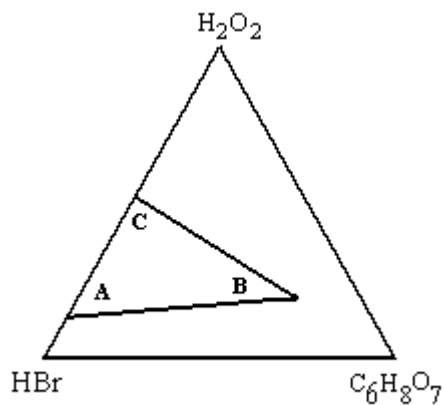
б

в

Рис. 4.10. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 296$ К, $\gamma = 86$ хв⁻¹) та область поліруючих (1) і неполіруючих (2) розчинів (б) в системі H_2O_2 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).



б



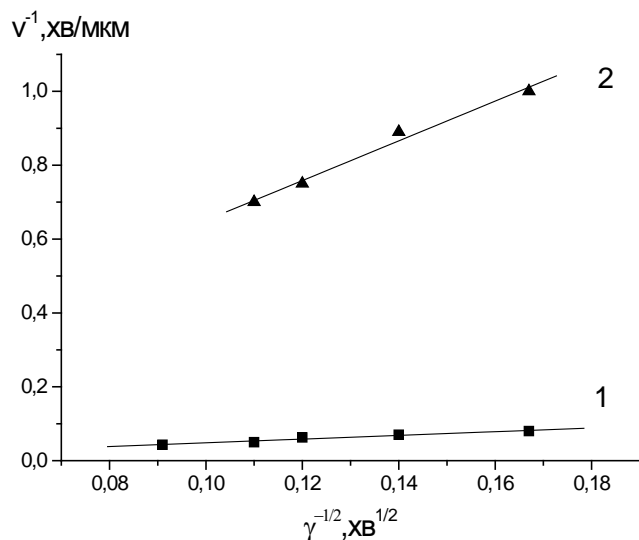
в

Рис. 4.11. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs(Sn) (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

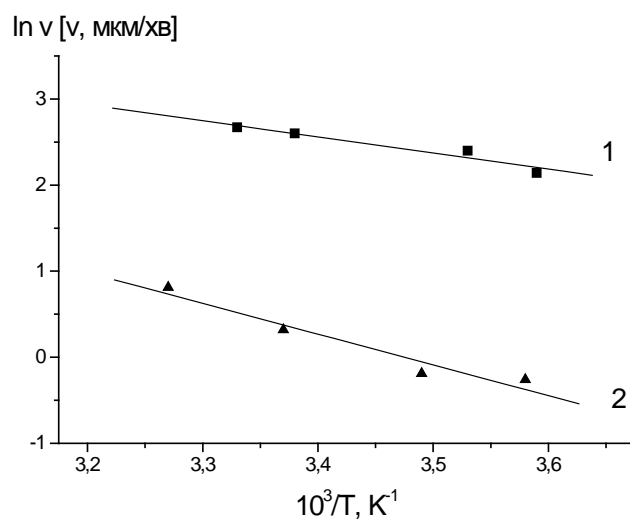
травлення. Крім того, легування зменшує область поліруючих розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рис.4.10, б, 4.11, б): якщо для InAs поліруюча область (1) обмежена концентраціями $[\text{H}_2\text{O}_2] - 10\text{-}30$ об.%, $[\text{HBr}] - 90\text{-}65$ об.%, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] - 30\text{-}0$ об.%, то для InAs(Sn) вона менша і обмежена концентраціями $[\text{H}_2\text{O}_2] - 10\text{-}25$ об.%, $[\text{HBr}] - 90\text{-}75$ об.%, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] - 25\text{-}0$ об.%, а швидкість травлення досягає 16 мкм/хв та 13 мкм/хв відповідно. Область 2 є неpolіруючою, оскільки на блискучій поверхні з'являються ямки і нерівності.

Експериментальні дані дозволили зробити висновок, що в поліруючій області процес розчинення лімітується дифузійними стадіями. Так, у випадку розчину 1 (12,5 об. % H_2O_2 +72,5 об. % HBr +15 об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) перемішування впливає на швидкість реакції, тому що відповідні залежності для InAs та InAs(Sn) (рис.4.12, а, в) екстраполуються в початок координат. Залежності швидкості розчинення досліджуваних сполук від швидкості обертання диску для розчину 2 з неpolіруючої області (27,5 об. % H_2O_2 +27,5 об. % HBr +45 об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) відрізняються між собою. Так, відповідна пряма для InAs відтинає відрізок на осі ординат, тобто процес розчинення InAs в розчині такого складу характеризується змішаною кінетикою, а пряма залежності для InAs(Sn) екстраполується в початок координат, тобто його розчинення в даному розчині обмежується стадією дифузії.

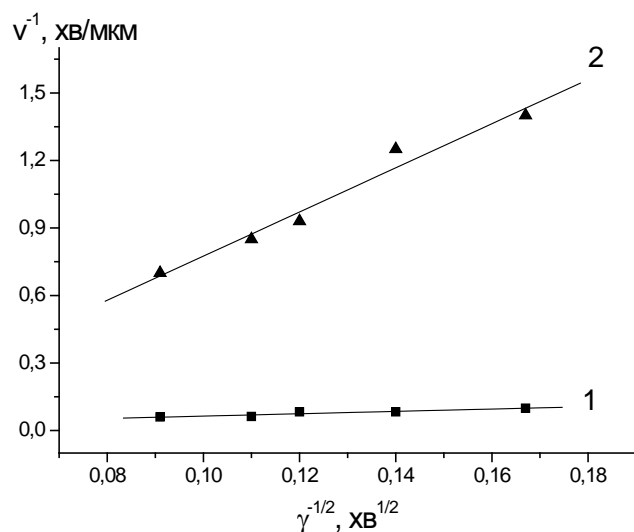
Енергії активації було розраховано на підставі температурних залежностей швидкості травлення InAs та InAs(Sn) (рис. 4.12, б, г). Для поліруючого розчину (1) E_a для InAs та InAs(Sn) не перевищує 30 кДж/моль і становить 15,0 кДж/моль та 15,6 кДж/моль відповідно, що підтверджує дифузійний механізм процесу травлення. Такому механізму відповідає і розрахована E_a взаємодії InAs(Sn) з розчином 2, яка становить 29,7 кДж/моль, а змішану кінетику розчинення нелегованого InAs в цьому ж розчині підтверджує температурна залежність швидкості розчинення ($E_a = 41,5$ кДж/моль).



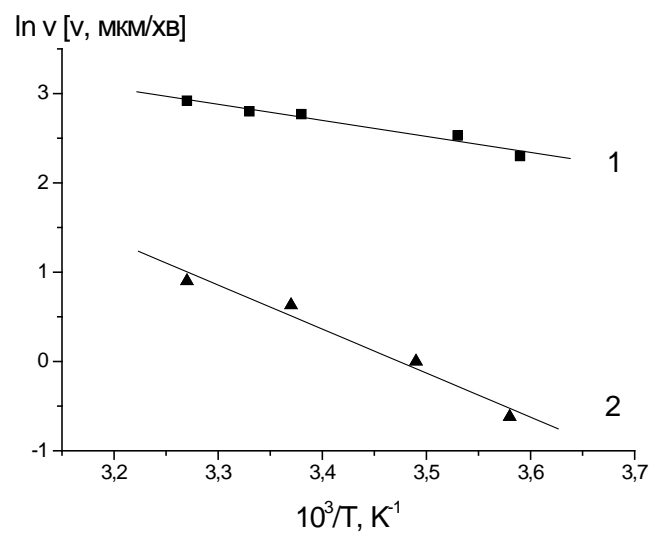
а



б



в



г

Рис. 4.12. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InAs(Sn) (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а, в) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б, г) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 27,5 : 27,5 : 45.

4.3.2. Взаємодія InSb з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Концентраційна залежність швидкості травлення InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ приведена на рис. 4.13, а, а інтервал складів досліджуваних розчинів показано на рис. 4.13, в. Видно, що в розчинах, збагачених на $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ і з незначним вмістом HBr, швидкість травлення починає збільшуватися, а подальше додавання до збагачених HBr розчинів (~ 14 мкм/хв) цитратної кислоти та H_2O_2 , приводить до зменшення швидкості розчинення InSb. Максимальна швидкість травлення знаходиться в області розчинів, збагачених на HBr (кут А діаграми Гіббса).

В системі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ область поліруючих розчинів (1) ширша в порівнянні з системою $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ і обмежена складами 10-25 об.% H_2O_2 , 90-70 об.% HBr 35-0 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рис. 4.13, б). Швидкість травлення в цій області змінюється від 8 до 14 мкм/хв. При розчиненні InSb в розчинах області 2 поверхня має відмінний блиск, але з'являються нерівності, а швидкість травлення становить 0,5–9 мкм/хв. На рис. 4.14 приведена мікроструктура поверхні зразка InSb після обробки в розчинах складу 12,5 об.% $\text{H}_2\text{O}_2 + 72,5$ об.% HBr + 15 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1) та 27,5 об.% $\text{H}_2\text{O}_2 + 27,5$ об.% HBr + 45 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (2).

Процес розчинення InSb в поліруючому розчині, що містить 12,5 об.% $\text{H}_2\text{O}_2 + 72,5$ об.% HBr + 15 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ обмежується стадіями дифузії, оскільки пряма 1, яка відображає залежність швидкості травлення від швидкості обертання диску, прямує в початок координат (рис. 4.15, а). Пряма 2, яка відповідає такій залежності для розчину складу 27,5 об.% $\text{H}_2\text{O}_2 + 27,5$ об.% HBr + 45 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (неполіруюча область) відтинає на осі ординат відрізок, тобто процес розчинення InSb в цьому розчині характеризується змішаною кінетикою.

Дослідження температурної залежності швидкості травлення InSb (рис. 4.15, б) в розчинах даного складу в інтервалі температур 278–306 К підтверджує вище отримані експериментальні дані, оскільки уявна енергія активації процесу розчинення InSb в розчині 1 становить 9,6 кДж/моль (дифузійний механізм), а в розчині 2 – 58,1 кДж/моль (змішана кінетика).

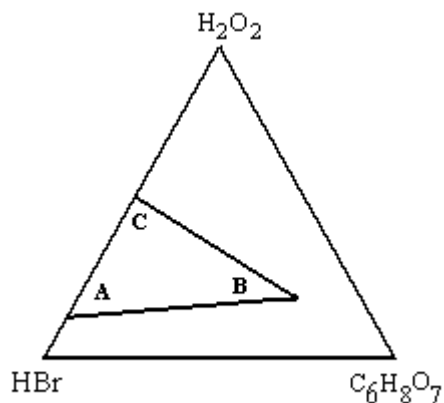
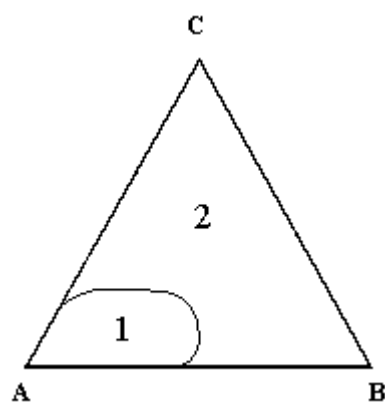
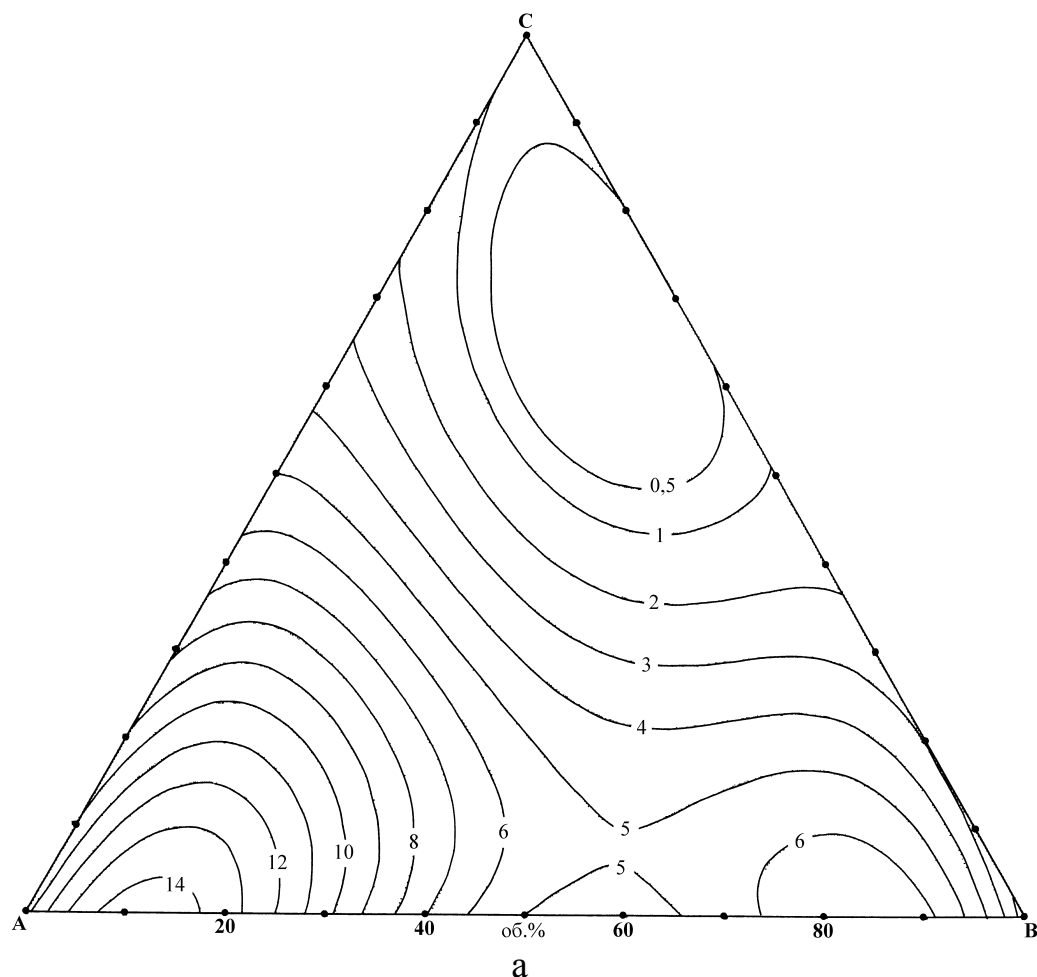
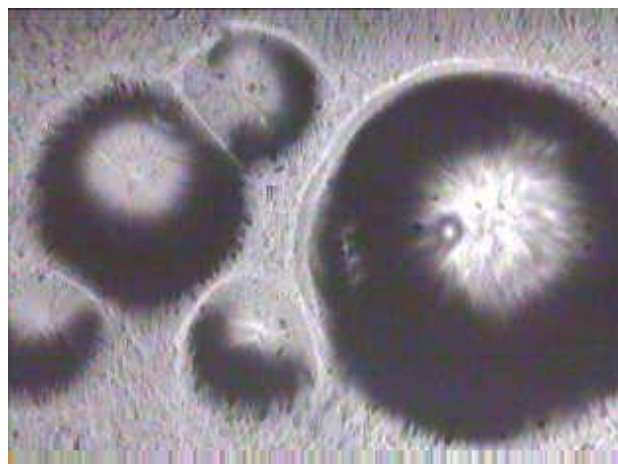


Рис 4.13. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі H_2O_2 -HBr- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

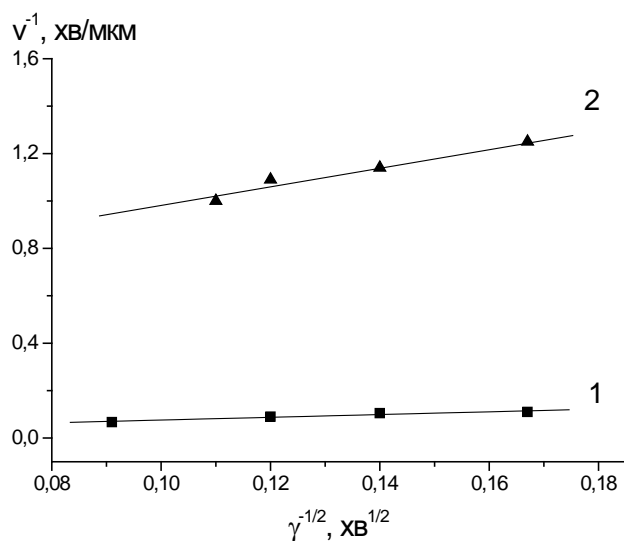


а

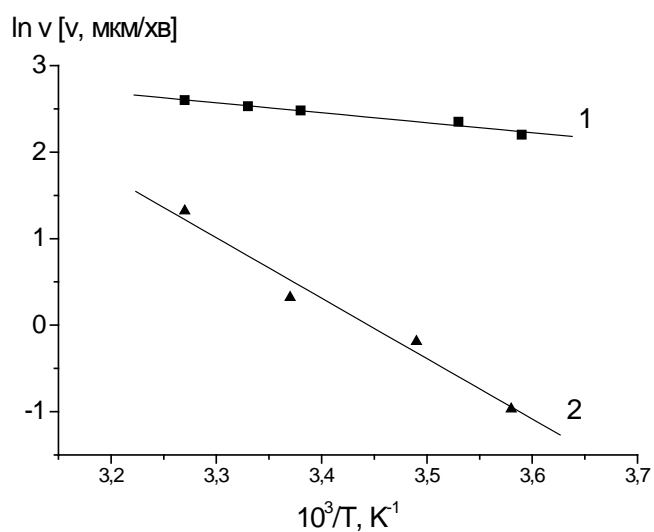


б

Рис.4.14. Мікроструктура поверхні InSb після травлення в розчині складу 12,5 об. % H_2O_2 + 72,5 об. % HBr + 15 об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (а) та в розчині складу 27,5 об. % H_2O_2 + 27,5 об. % HBr + 45 об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (б).



а



б

Рис. 4.15. Залежність швидкості розчинення InSb від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах системи H_2O_2 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 27,5 : 27,5 : 45.

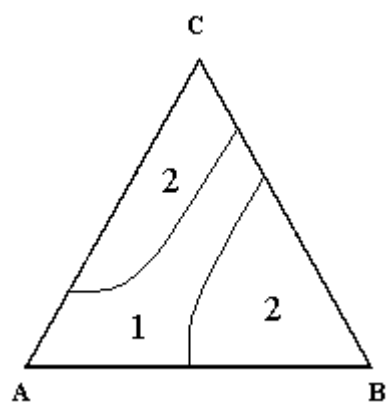
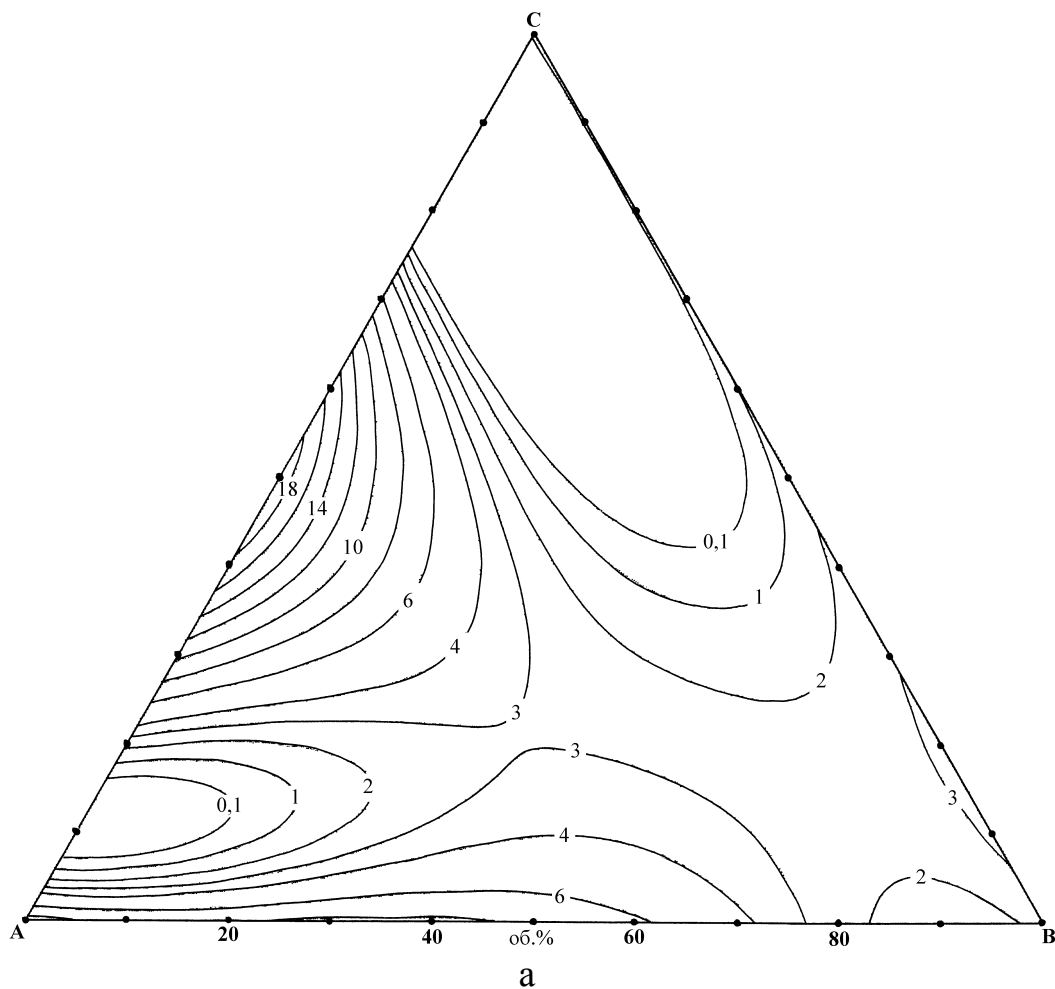
4.3.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Залежність швидкості травлення GaAs від складу травника в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ приведена на рис. 4.16, а і дещо відрізняється від діаграм Гіббса для InAs та InSb (досліджуваний інтервал складів розчинів приведений на рис. 4.16, в). Як видно з рисунка, найбільша швидкість розчинення GaAs (16-18 мкм/хв) спостерігається в розчинах середньої частини сторони AC концентраційного трикутника, які містять велику кількість HBr (65-75 об.%) та 25-35 об.% H_2O_2 . При подальшому додаванні H_2O_2 процес травлення уповільнюється і в області розчинів, збагачених на пероксид (кут C), швидкість розчинення стає мінімальною.

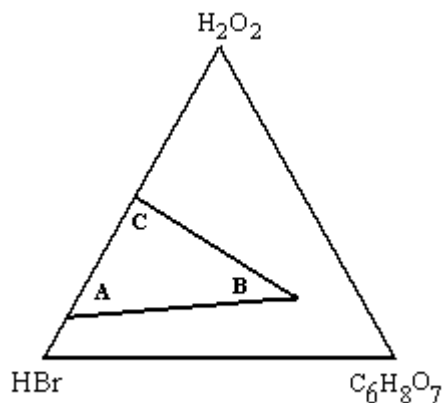
Виходячи з одержаних експериментальних даних, можна виділити на діаграмі область поліруючих розчинів (1), які формують дзеркально гладку і блискучу поверхню (рис.4.16, б). Ця область обмежена концентраціями $[\text{H}_2\text{O}_2] - 10-45$ об.%, $[\text{HBr}] - 90-50$ об.%, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] - 65-0$ об.%, а швидкість розчинення в ній не перевищує 8 мкм/хв. Область 2, яка утворена розчинами усіх інших складів, характеризується блискучою, але нерівною поверхнею. Для розчину з поліруючої області складу 12,5 об.% $\text{H}_2\text{O}_2 + 72,5$ об.% HBr + 15 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (а) та з неpolіруючої – 27,5 об.% $\text{H}_2\text{O}_2 + 27,5$ об.% HBr + 45 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (б) на рис.4.17 представлена мікроструктура отриманої поверхні GaAs.

Для розчинів зазначеного вище складу досліджена залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості обертання диску для з'ясування механізму процесу розчинення. З рис.4.18, а видно, що пряма 1 (поліруючий розчин) і пряма 2 (неполіруючий розчин) екстраполюються в початок координат, тобто для процесу розчинення GaAs в розчинах досліджуваного складу характерне дифузійне обмеження.

Виходячи з температурних залежностей швидкості травлення GaAs в інтервалі температур 278-306 К (рис.4.18, б), було розраховано E_a , яка для розчину 1 (поліруючий) становить 16,7 кДж/моль, а для розчину 2 (неполіруючий) – 34,4 кДж/моль. Таким чином, залежність швидкості розчинення GaAs від



б



в

Рис. 4.16. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

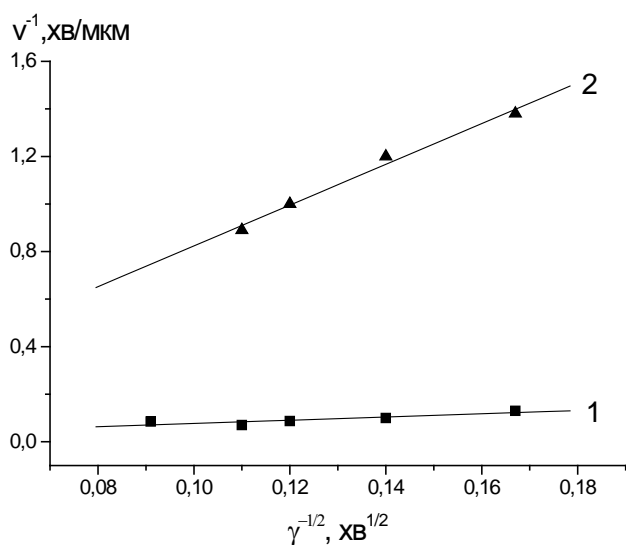


а

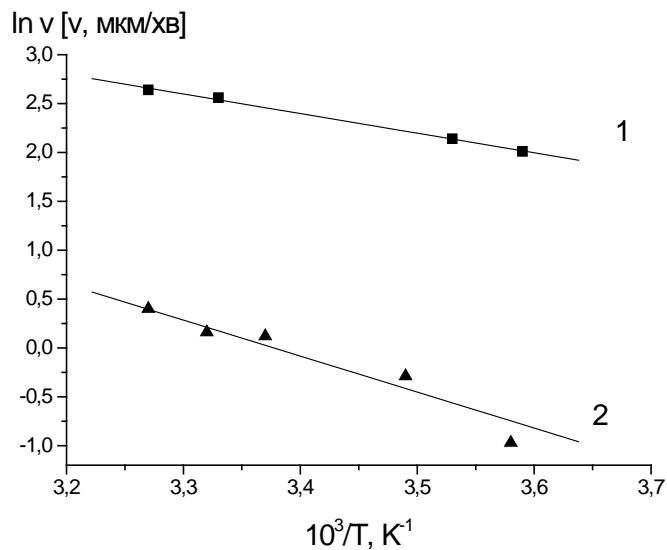


б

Рис.4.17. Мікроструктура поверхні GaAs після травлення в розчині складу 12,5 об.% H_2O_2 + 72,5 об.% HBr + 15 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (а) та в розчині складу 27,5 об.% H_2O_2 + 27,5 об.% HBr + 45 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (б).



а



б

Рис. 4.18. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах системи H_2O_2 – HBr – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 27,5 : 27,5 : 45.

температури підтверджує дифузійне лімітування процесу травлення у випадку поліруючого розчину і вказує на змішаний механізм процесу у випадку неpolіруючого розчину. Деяке розходження між результатами для розчину 2, отриманими при дослідженні залежності швидкості розчинення від швидкості перемішування (дифузійне обмеження) та температурної залежності швидкості розчинення (змішана кінетика) можуть бути пояснені тим, що, або в змішаному механізмі розчинення переважають дифузійні процеси, або при підвищенні температури поверхня GaAs частково пасивується, і це приводить до того, що швидкість розчинення слабо залежить від температури.

Отже, заміна оксалатної кислоти цитратною в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$ – органічна кислота приводить до незначного збільшення області поліруючих сумішей і покращення якості поверхні при обробці такими розчинами InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs. Враховуючи, що в даній системі існують поліруючі розчини з помірною швидкістю травлення (1 – 15 мкм/хв), їх можна рекомендувати для використання в технологічних процесах хімічної різки та контрольованого зменшення товщини підкладок напівпровідникових сполук без пошкодження полірованої поверхні.

4.4. Дослідження впливу етиленгліколю на процес розчинення InAs, InSb та GaAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$ – цитратна кислота

З метою зменшення швидкості розчинення до складу травника часто вводять в'язку речовину, наприклад етиленгліколь (ЕГ). Процес розчинення досліджуваних напівпровідникових сполук в системі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{ЕГ} = 1:1)$ повинен привести до зміни якості стану поверхні та зменшення швидкості травлення в порівнянні з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

4.4.1. Взаємодія нелегованого та легovanого оловом InAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$

На рис.4.19, а, 4.20, а представлено концентраційні залежності швидкості травлення InAs і InAs(Sn) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$. Вибір інтервалу досліджуваних складів показано на рис.4.19, в та 4.20, в. В області збагачених HBr розчинів спостерігається найбільша швидкість розчинення InAs та InAs(Sn) в цій системі, оскільки саме тут виділяється найбільша кількість елементарного Br_2 , і фактично розчинення проходить уже в розчинах системи $\text{Br}_2 - \text{HBr}$. Крім того, як і в раніше вивчених системах, додавання незначної кількості суміші цитратної кислоти та ЕГ прискорює процес розчинення сполук. Із збільшенням вмісту H_2O_2 швидкість травлення поступово зменшується. Максимальна швидкість розчинення InAs становить 16 мкм/хв, а InAs(Sn) – 11 мкм/хв, що свідчить про зменшення швидкості травлення InAs після його легування оловом.

Щодо якості поверхні, то суттєвої різниці між нелегованими та легovanаними зразками після обробки їх розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ не відмічається. За кінетичними даними на діаграмах Гіббса виділено дві області складів, що характеризуються різним характером травлення поверхні зразків (рис.4.19, б та 4.20, б). Область 1 – з вмістом H_2O_2 від 10 до 20 об. %, HBr від 90 до 75 об. % та $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ від 0 до 20 об. % - характеризується високою поліруючою здатністю, а швидкість ХТ може змінюватися в інтервалі 4 – 16 мкм/хв (для InAs) та 4 – 11 мкм/хв (для InAs(Sn)). Розчини області 2 формують блискучу поверхню, але з нерівностями. В даній системі існує область розчинів, в яких формується поверхня з нерівностями типу “кільця”, яка утворена розчинами, як з малими (від 0,3 до 2 мкм/хв), так і з помірними швидкостями травлення (2 – 7 мкм/хв), і їх можна рекомендувати як для повільного селективного травлення, так і для більш швидкого контрольованого зменшення товщини підкладок досліджуваних матеріалів.

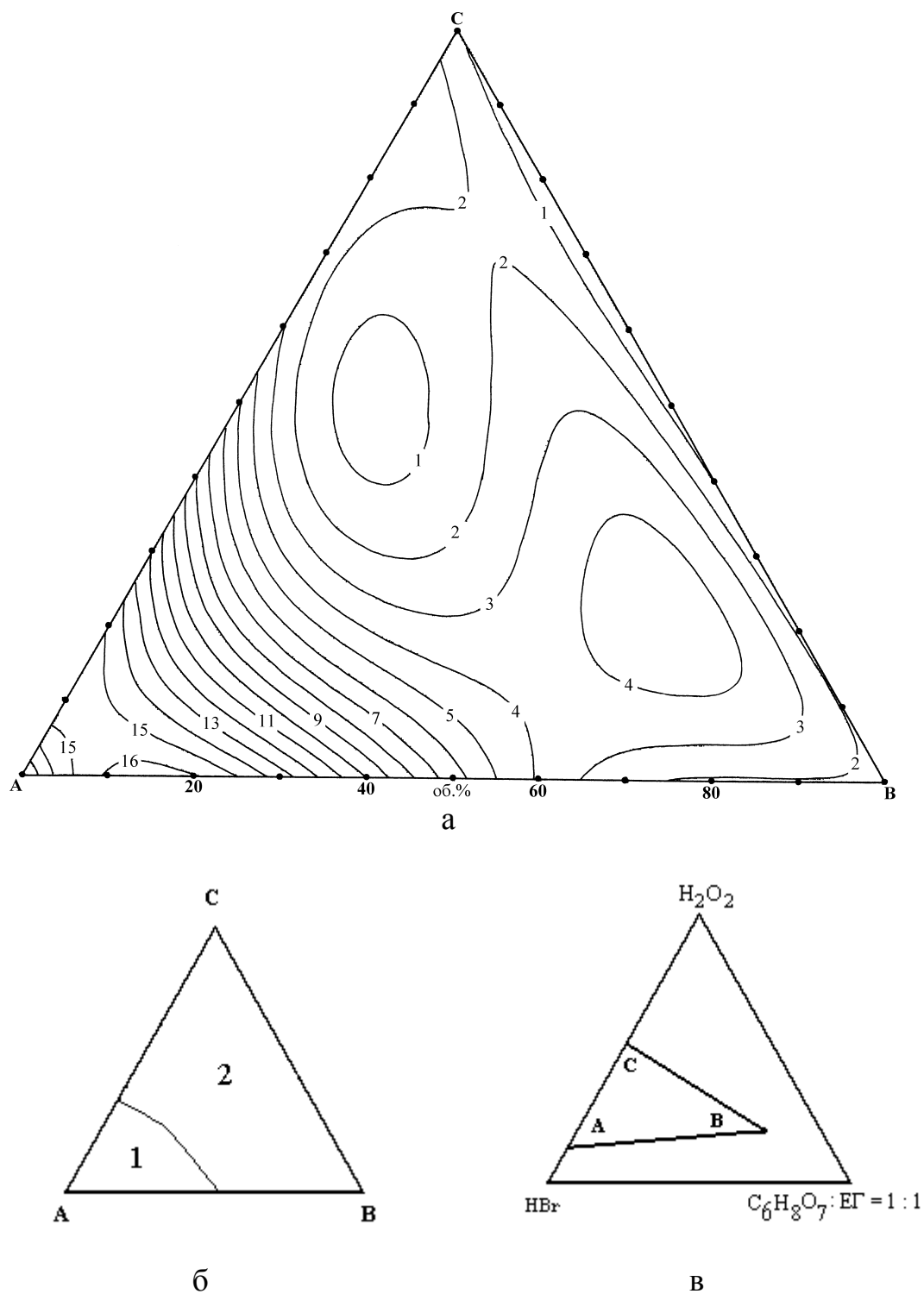
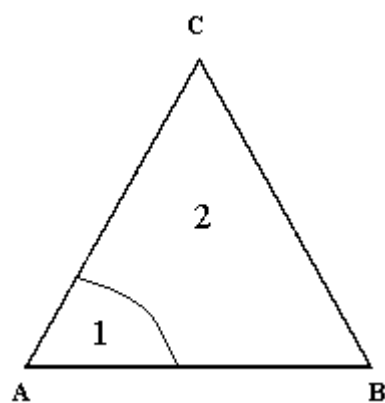
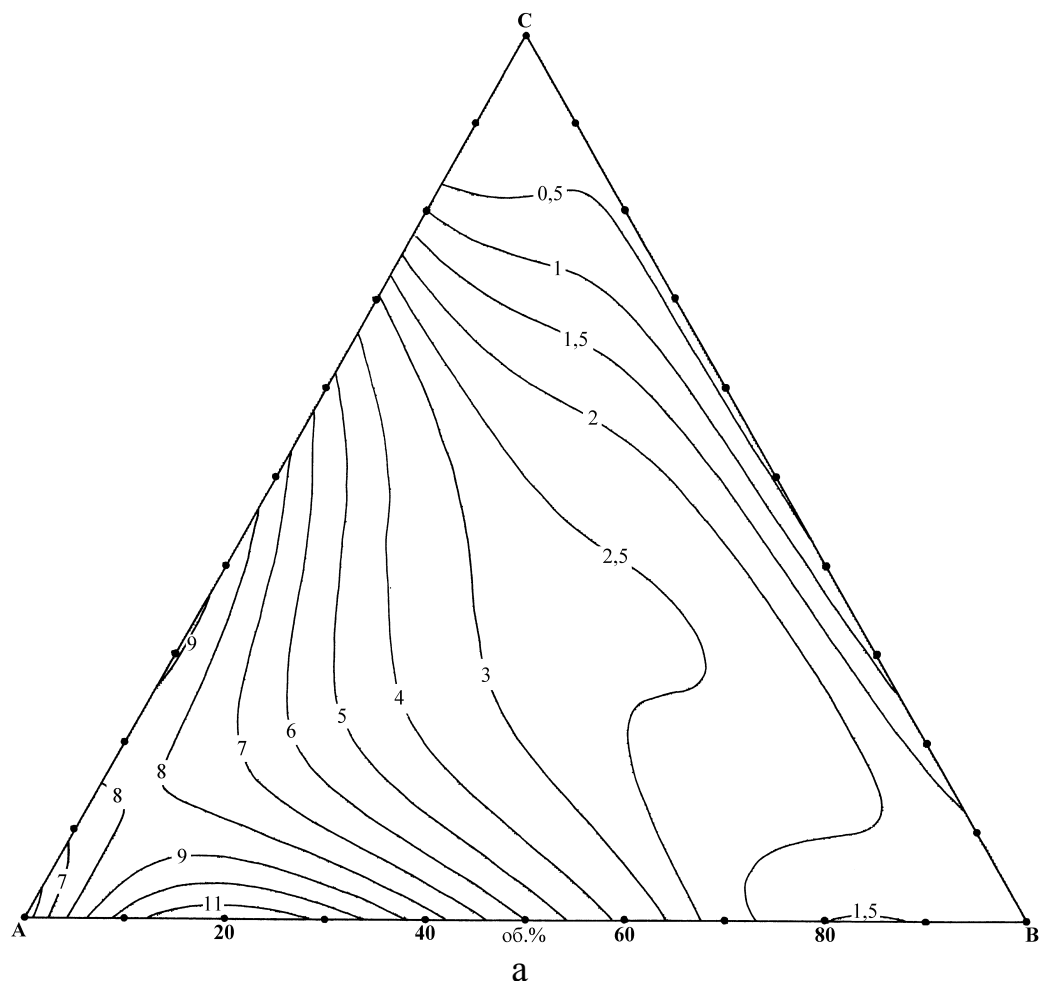
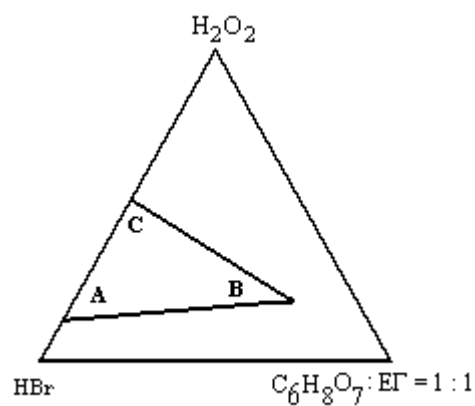


Рис 4.19. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі H_2O_2 – HBr – $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).



б



в

Рис. 4.20. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs(Sn) (а) (мкм/хв, $T = 296\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

Для двох розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$, що містять 12,5 об. % H_2O_2 +72,5 об. % HBr +15 об. % $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ (1) та 23,75 об. % H_2O_2 +53,75 об. % HBr +22,5 об. % $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ (2) побудовано залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (рис.4.21, а, в). Видно, що процес розчинення InAs та $\text{InAs}(\text{Sn})$ і в поліруючій (розчин 1), і в неpolіруючій областях (розчин 2) лімітується стадіями дифузії, оскільки прямі 1 та 2 можна екстраполювати початок координат.

Для цих же розчинів були побудовані температурні залежності швидкості розчинення (рис. 4.21, б, г) в інтервалі температур 279 – 310 К та розрахована E_a процесу. Отримані результати свідчать про дифузійне лімітування процесу розчинення як в поліруючій, так і в неpolіруючій областях, оскільки для розчину 1 енергія активації при розчиненні InAs становить 4,7 кДж/моль, при розчиненні $\text{InAs}(\text{Sn})$ – 12,7 кДж/моль, а для розчину 2 вона дорівнює 29,1 кДж/моль та 18,8 кДж/моль відповідно. Потрібно відмітити, що при обробці досліджуваних сполук в поліруючому розчині при низьких температурах (~ 279 К) якість одержаної поверхні є найкращою.

4.4.2. Взаємодія InSb з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$

Діаграма “склад травника - швидкість травлення” для розчинення InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ показана на рис. 4.22, а, область досліджуваних складів наведена на рис. 4.22, в. В цій системі область поліруючих розчинів (1) невелика і обмежена концентраціями 10-15 об.% H_2O_2 , 75-90 об.% HBr , 0-25 об.% $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ (рис. 4.22, б), а швидкість травлення в ній змінюється від 7 до 13 мкм/хв. Область 2 - це область неpolіруючих розчинів (швидкість розчинення змінюється від 0,5 до 6 мкм/хв), яка характеризується меншим вмістом HBr , а поверхня обробленого в цих розчинах InSb має відмінний блиск з ямками травлення. З трикутника Гіббса видно (рис. 4.22, а), що максимальна швидкість травлення знаходиться в розчинах, збагачених HBr , а розчини з мінімальною швидкістю травлення розміщені в верхній (кут С)

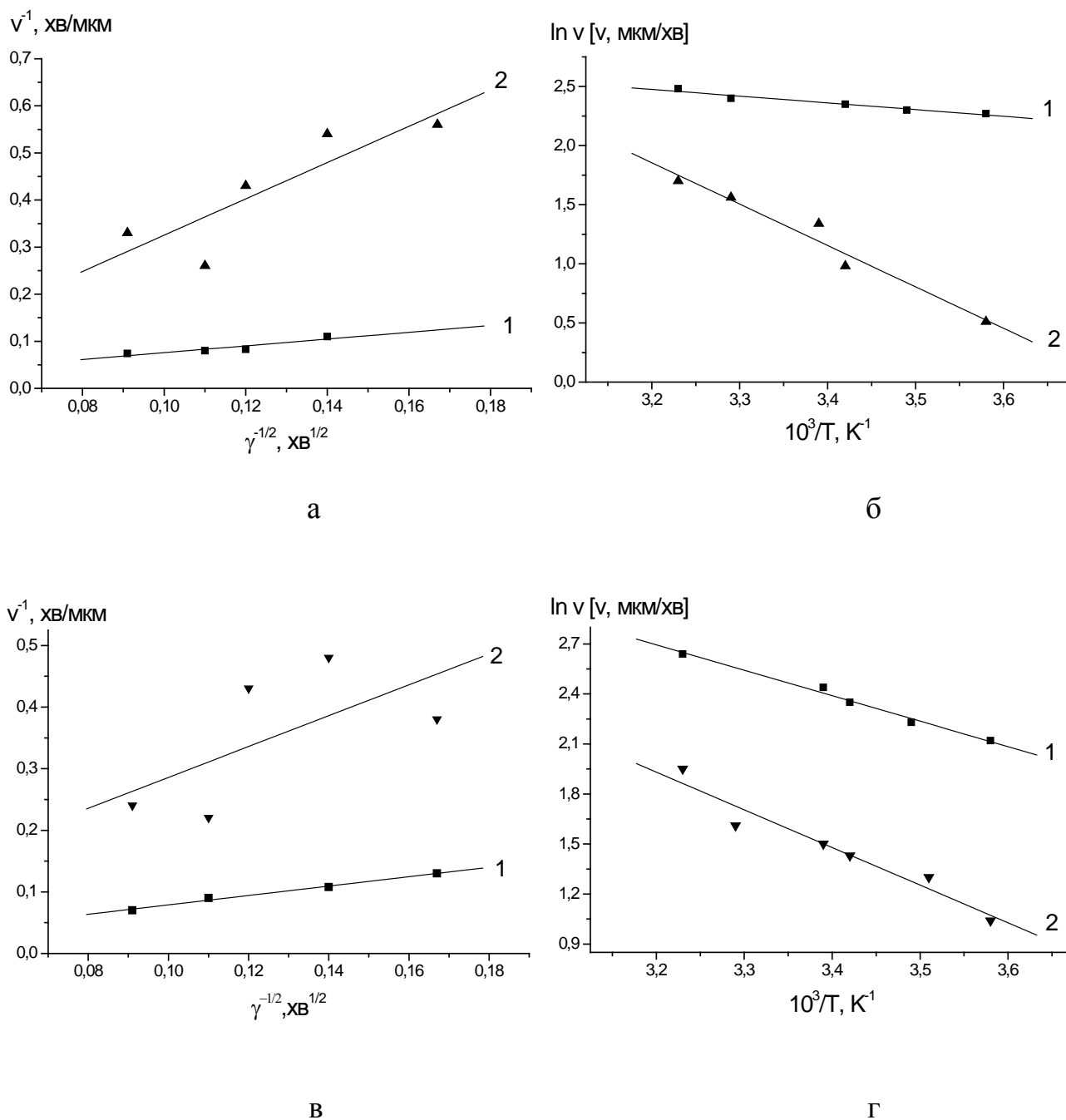
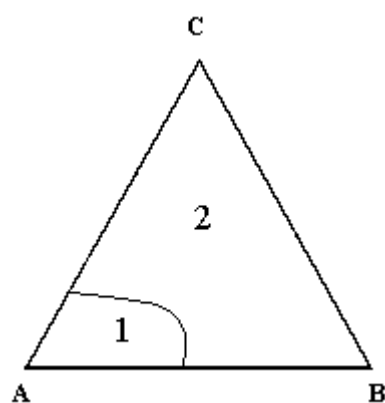
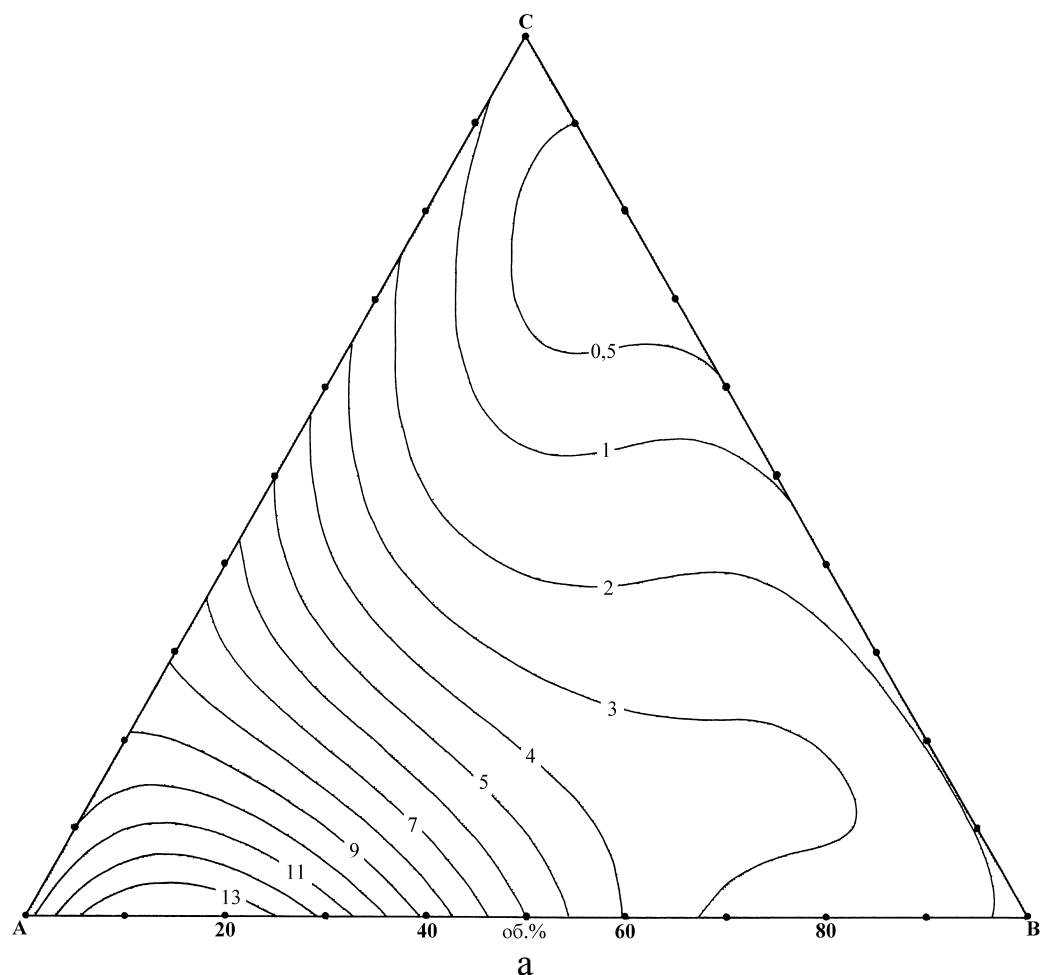
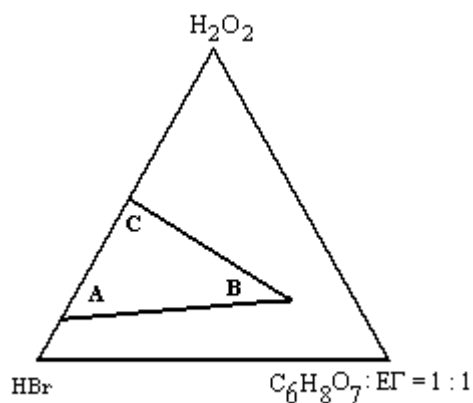


Рис. 4.21. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InAs(Sn) (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296$ K) (а, в) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б, г) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1): 1 - 12,5 : 72,5 : 15; 2 - 23,75 : 53,75 : 22,5$.



б



в

Рис. 4.22. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

та нижній (кут В) частині концентраційного трикутника.

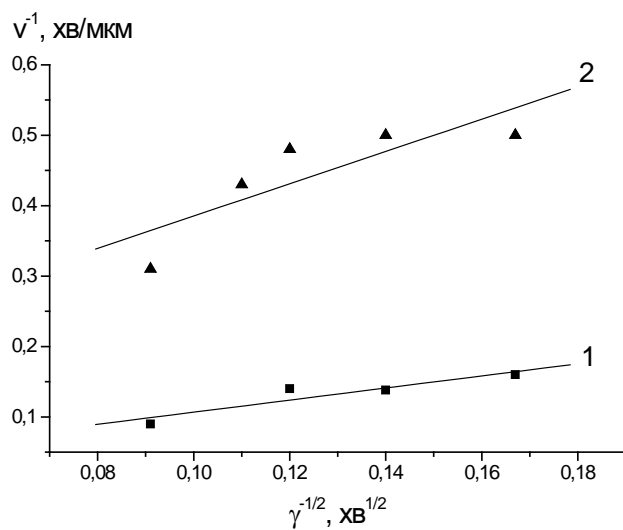
На рис. 4.23, а представлена залежність швидкості розчинення від швидкості обертання диску. Видно, що розчинення InSb в розчинах 1 (12,5 об. % H_2O_2 + 72,5 об. % HBr + 15 об. % ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:ЕГ = 1:1) та 2 (23,75 об. % H_2O_2 + 53,75 об. % HBr + 22,5 об. % ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:ЕГ = 1:1)) лімітується змішаною кінетикою, оскільки прямі 1 та 2 відтинають на осі ординат відрізки різної величини.

За даними температурної залежності швидкості розчинення InSb (рис. 4.23, б) було розраховано E_a процесу. Встановлено, що для поліруючого (1) і неpolіруючого (2) розчинів вона складає відповідно 15,8 кДж/моль та 19,1 кДж/моль, що характерно для дифузійного лімітування. Суперечність між результатами, отриманими при дослідженні швидкості розчинення InSb від швидкості обертання диску (змішана кінетика) та від температури (дифузійне обмеження) для даних розчинів може бути пояснена тим, що в змішаній кінетиці, вірогідно, переважають дифузійні процеси.

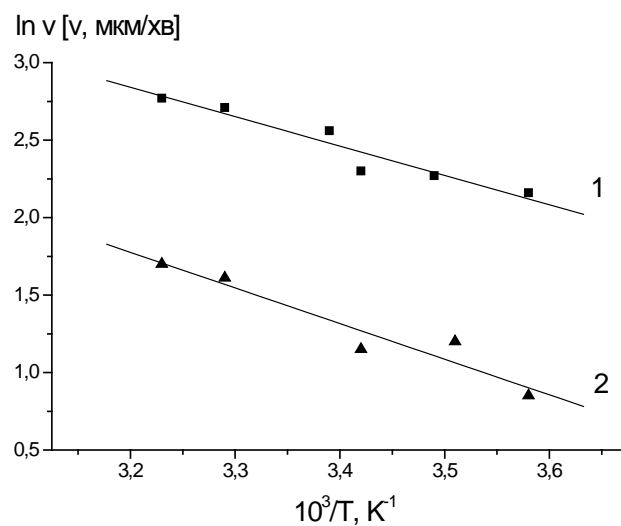
4.4.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$

Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ приведена на рис. 4.24, а (досліджуваний інтервал показано на рис. 4.24, в). Введення до H_2O_2 та суміші цитратної кислоти і ЕГ бромідної кислоти приводить до збільшення швидкості травлення і розчини з максимальною швидкістю розчинення GaAs знаходяться в середній частині сторони АС трикутника Гіббса. Поліруючі розчини (1) розташовані в збагаченій HBr частині трикутника (рис. 4.24, б) в інтервалі концентрацій $\text{H}_2\text{O}_2 - 10\text{-}20$ об.%, $\text{HBr} - 90\text{-}75$ об.%, ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1$) - $25\text{-}0$ об.%. Швидкість полірування GaAs в таких розчинах змінюється від 2 до 12 мкм/хв.

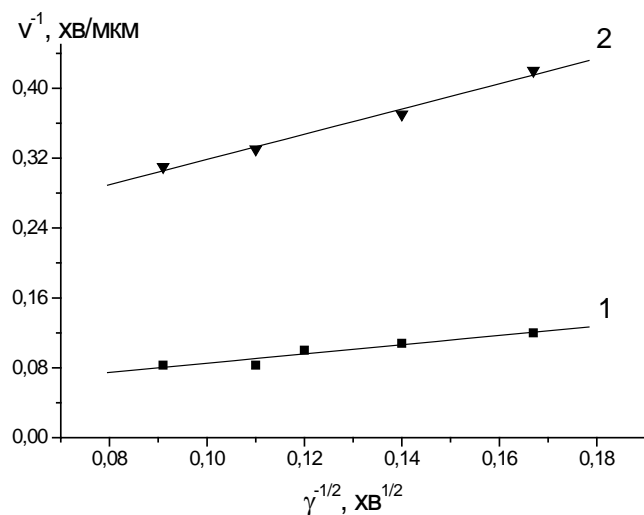
Для розчинів системи із складом 12,5 об. % H_2O_2 + 72,5 об. % HBr + 15 об. % ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1$) (розчин 1) і 23,75 об. % H_2O_2 + 53,75 об. % HBr + 22,5



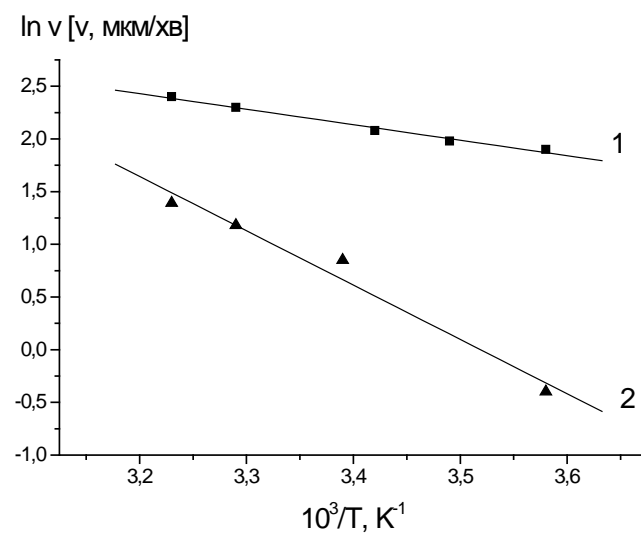
а



б



в



г

Рис. 4.23. Залежність швидкості розчинення InSb (а, б) та GaAs (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а, в) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б, г) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1)$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{ЕГ} = 1:1): 1 - 12,5 : 72,5 : 15; 2 - 23,75 : 53,75 : 22,5$.

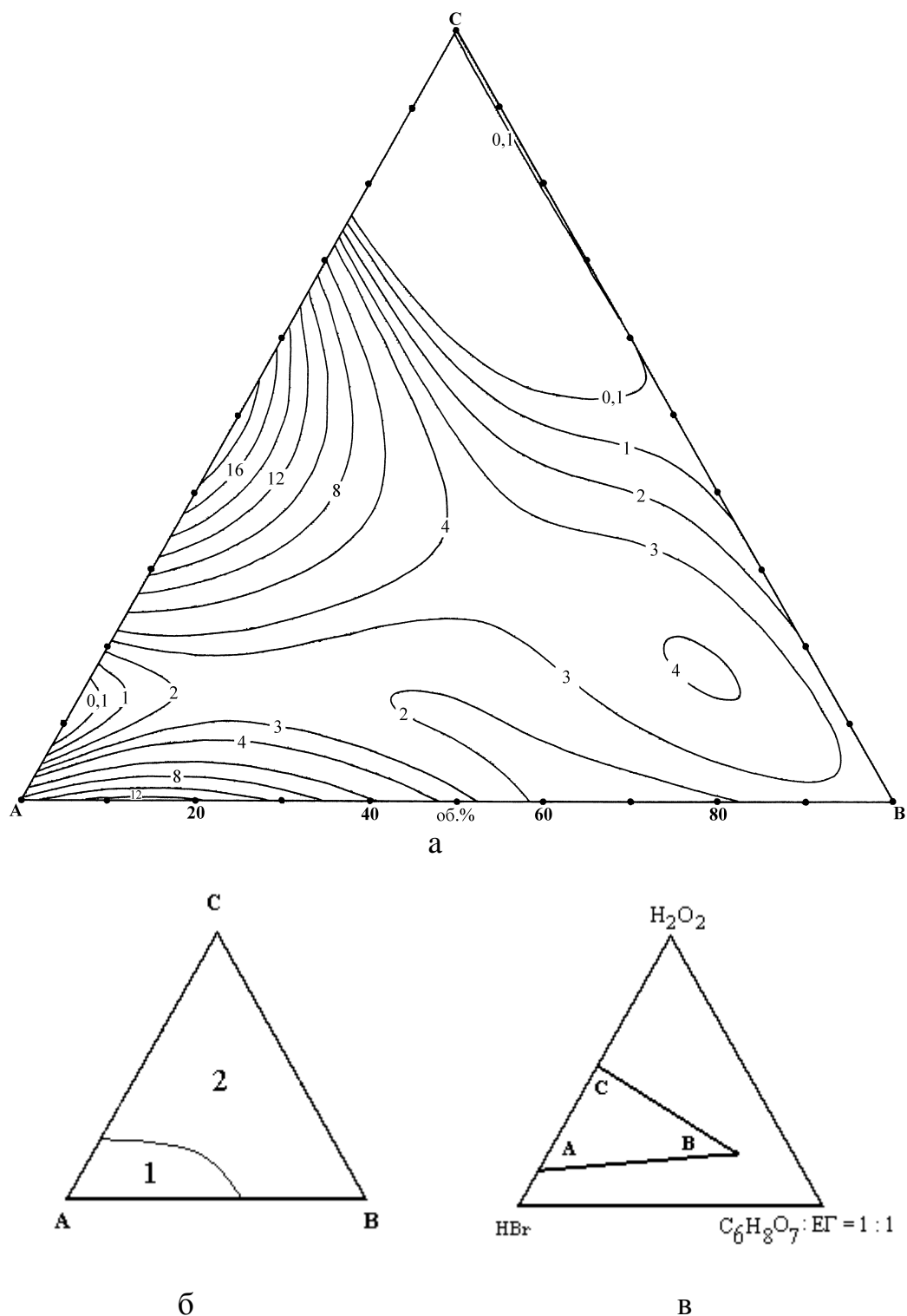


Рис. 4.24. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs (а) (мкм/хв, $T = 296 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{EG} = 1:1)$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

об. % ($C_6H_8O_7:EG = 1:1$) (розчин 2) побудовані залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску. Із рис. 4.23, в видно, що у випадку поліруючого розчину, збагаченого HBr (1), процес розчинення лімітується стадією дифузії, оскільки пряма 1 екстраполюється в початок координат, а у випадку розчину 2 травлення відбувається за змішаною кінетикою, оскільки пряма 2 відтинає на осі ординат відрізок.

На рис. 4.23, г приведені температурні залежності швидкості розчинення $GaAs$ для цих же розчинів, за допомогою яких розрахована E_a процесу. Отримані результати підтвердили дифузійний механізм процесу травлення $GaAs$ в розчині 1 ($E_a = 12,2$ кДж/моль) і змішану кінетику в розчині 2 ($E_a = 42,9$ кДж/моль).

Таким чином, введення етиленгліколю до розчинів системи $H_2O_2 - HBr - C_6H_8O_7$ зменшило область поліруючих складів, збільшило область неpolіруючих розчинів, а також незначним чином зменшило швидкість ХТ підкладок $InAs$, $InAs(Sn)$ та $InSb$. Щодо $GaAs$, то при додаванні EG швидкість розчинення цієї сполуки зростає.

4.5. Рідкофазне травлення $InAs$, $InSb$ та $GaAs$ в розчинах системи

$H_2O_2 - HBr$ – лактатна кислота

Домогтися покращення стану поверхні напівпровідникових матеріалів, зменшення швидкості травлення можна не лише додаванням EG , але і додаванням такого в'язкого розчинника, як лактатна кислота ($C_3H_6O_3$).

4.5.1. Дослідження процесу розчинення нелегованого та легованого

$InAs$ в розчинах системи $H_2O_2 - HBr - C_3H_6O_3$

За допомогою методу математичного планування на сімплексах при температурі 297 К та швидкості обертання диску $\gamma = 86$ хв⁻¹ побудовані діаграми “склад травника – швидкість травлення” $InAs$ (рис. 4.25, а) і $InAs(Sn)$ (рис. 4.26, а).

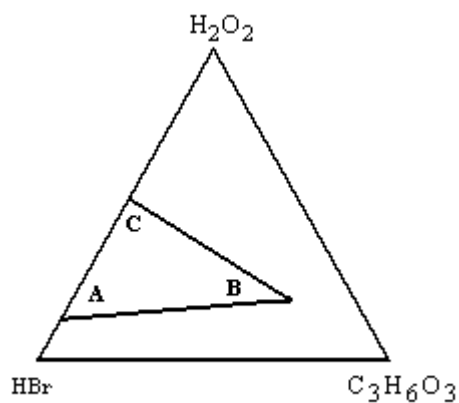
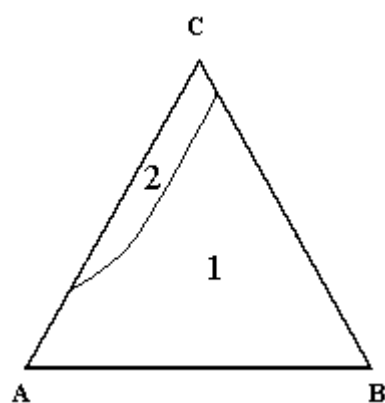
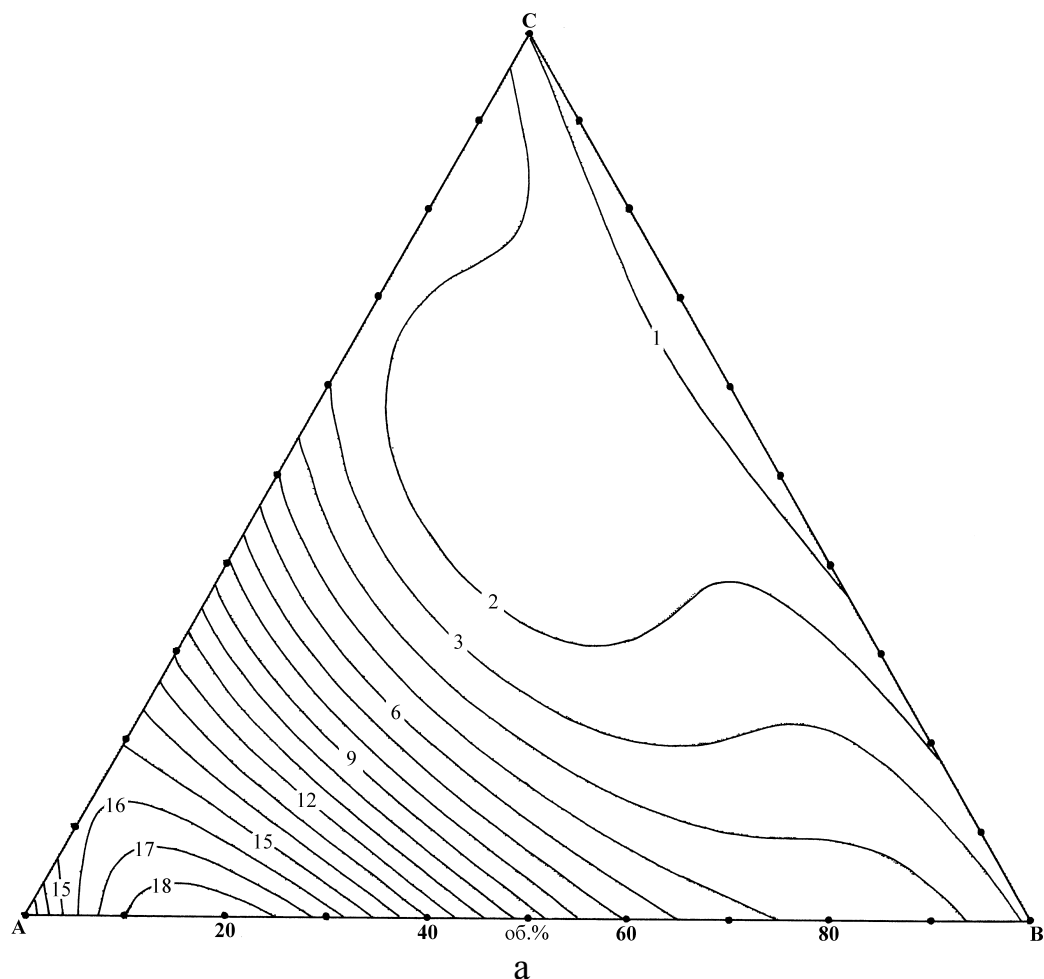
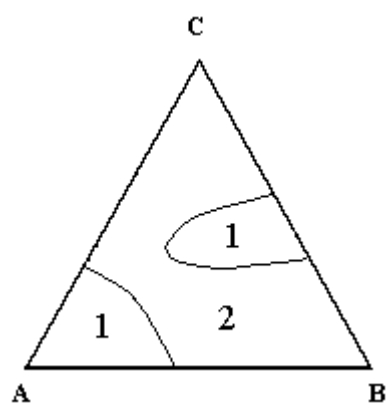
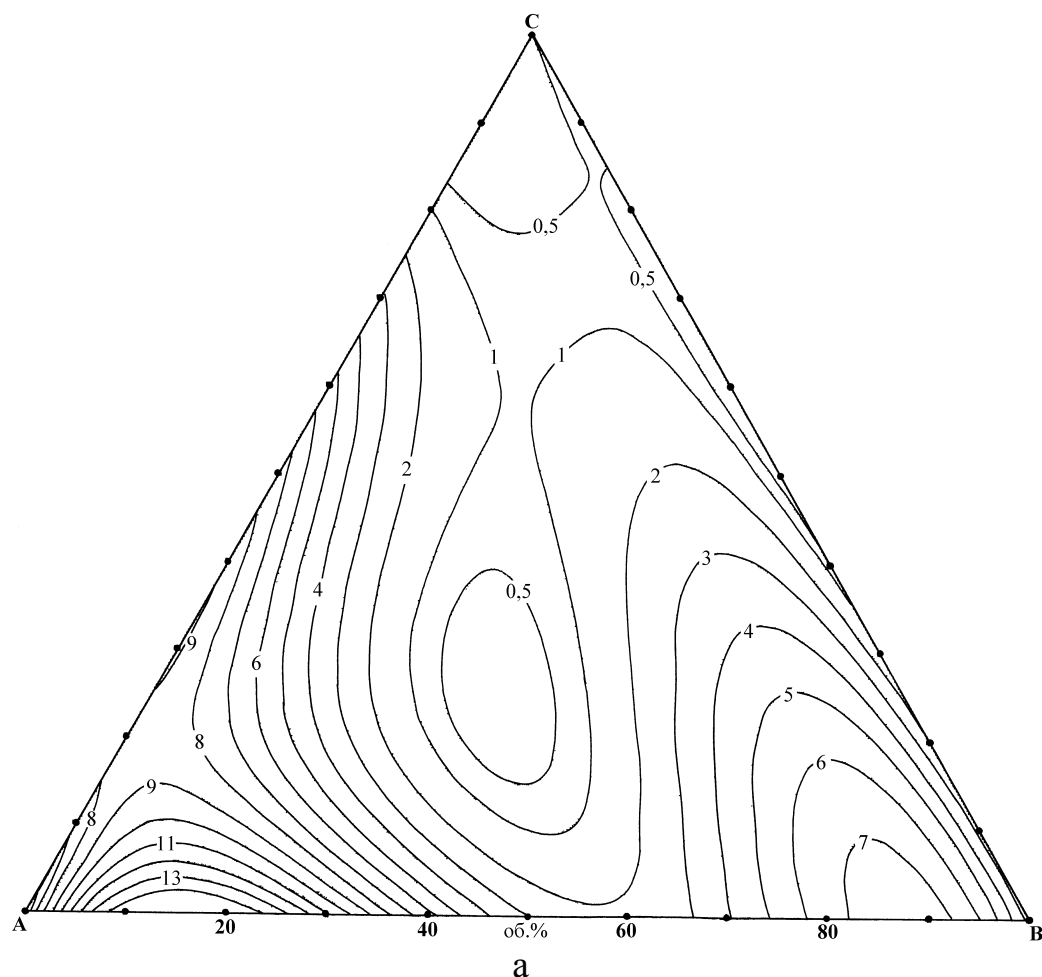
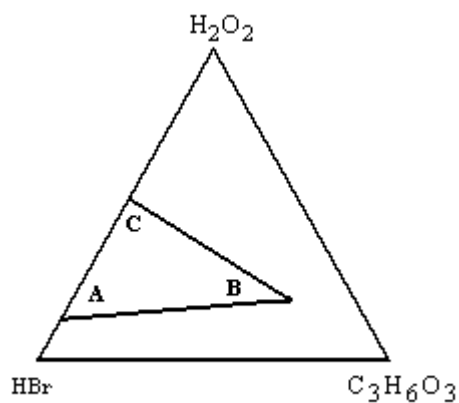


Рис. 4.25. Концентраційна залежність швидкості травлення нелегованого InAs (а) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).



б



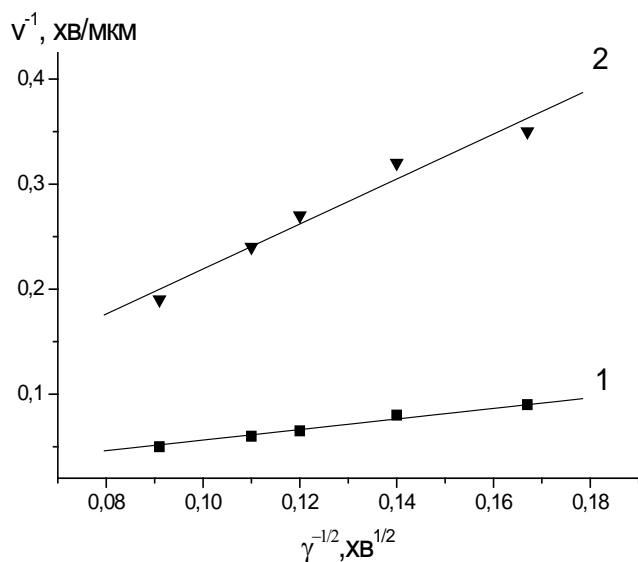
в

Рис. 4.26. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs(Sn) (а) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) в системі H_2O_2 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

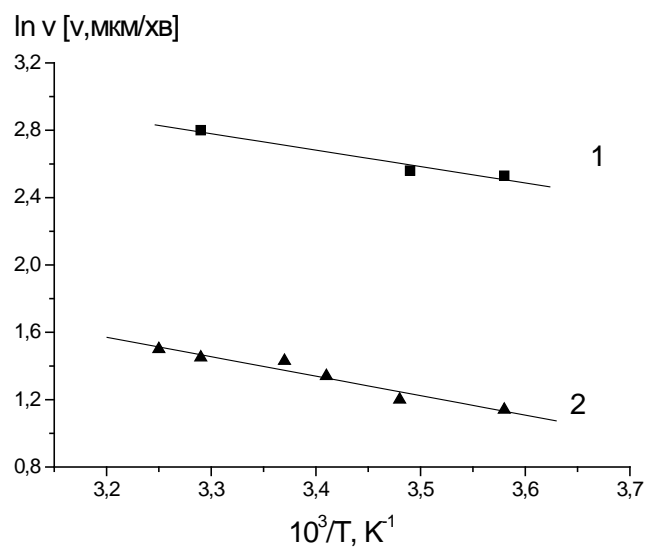
Склад розчинів відповідав обраному досліджуваному інтервалу, в який не входили розчини з нульовим значенням швидкості розчинення (рис. 4.25, в та 4.26, в). З наведених рисунків видно, що при додаванні до HBr невеликих кількостей H_2O_2 або $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ швидкість розчинення як InAs, так і InAs(Sn) зменшується. Поверхні рівних швидкостей розчинення обох матеріалів схожі одна на одну, однак є ряд відмінностей. Так, найповільніше травлення обох сполук спостерігається в розчинах збагачених на H_2O_2 (кут С), а для InAs(Sn) можна виділити ще одну область таких розчинів – це центральна частина концентраційного трикутника. Крім того, легування приводить до зниження швидкості розчинення: якщо максимальна швидкість травлення нелегованого матеріалу в розчинах з найбільшим вмістом HBr (кут А) досягає 18 мкм/хв, то швидкість розчинення легovanого InAs в таких же розчинах становить 14 мкм/хв. Обробка досліджуваних сполук в розчинах системи H_2O_2 –HBr– $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ дає можливість одержати поліровану поверхню високої якості. Введення лактатної кислоти значно збільшує область поліруючих травників (1). Для InAs (рис. 4.25, б) вона займає майже 90% від всього дослідженого інтервалу і обмежена концентраціями H_2O_2 – 10-50 об.%, HBr – 20-90 об.%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ – 60-0 об.%, а швидкість травлення змінюється від 1 до 18 мкм/хв. Легування веде до зменшення поліруючої області: для InAs(Sn) вона обмежена концентраціями H_2O_2 – 10-30 об.%, HBr – 70-90 об.%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ – 25-0 об.%, а швидкість розчинення змінюється від 0,5 до 14 мкм/хв. Область 2 є неполіруючою, розчини якої формують блискучу поверхню з ямками травлення.

Для двох розчинів системи H_2O_2 –HBr– $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, що містять 12,5 об. % H_2O_2 +72,5 об. % HBr+15 об. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (1) та 26,1 об. % H_2O_2 +54,1 об. % HBr+19,8 об. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (2) досліджено залежності швидкості розчинення InAs та InAs(Sn) (рис. 4.27,а, в) від швидкості обертання диску. Отримані дані дозволили зробити висновок, що для області поліруючих розчинів характерний дифузійний контроль процесу ХТ, оскільки прямі 1 та 2 екстраполюються в початок координат.

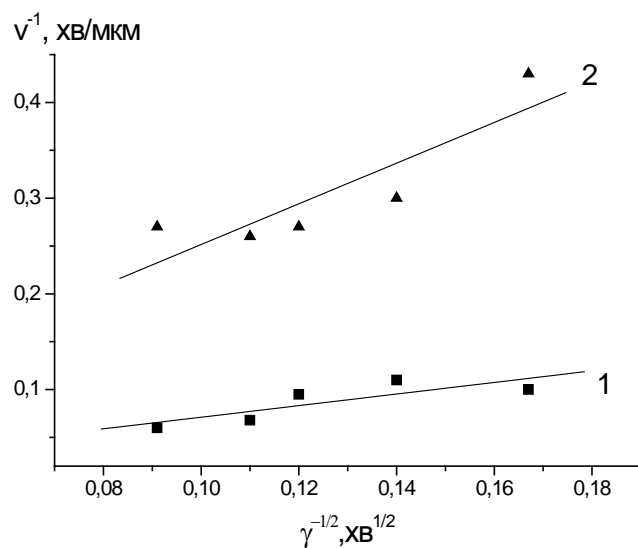
За даними температурної залежності швидкості розчинення InAs та InAs(Sn) (рис. 4.27, б, г) було розраховано E_a процесу. Отримані величини не перевищують



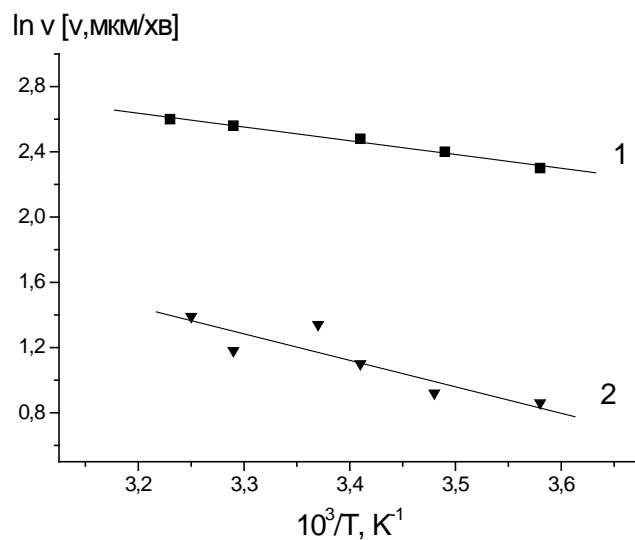
а



б



в



г

Рис. 4.27. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InAs(Sn) (в, г) від швидкості перемішування ($T = 297$ K) (а, в) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б, г) в розчинах системи H_2O_2 –HBr– $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 26,1 : 54,1 : 19,8.

30 кДж/моль і становлять у випадку розчину 1 для InAs - 8,2 кДж/моль, для InAs(Sn) - 6,9 кДж/моль, а у випадку розчину 2 – 9,6 кДж/моль і 13,1 кДж/моль відповідно, тобто, температурні залежності швидкості травлення підтвердили дифузійний механізм процесу розчинення.

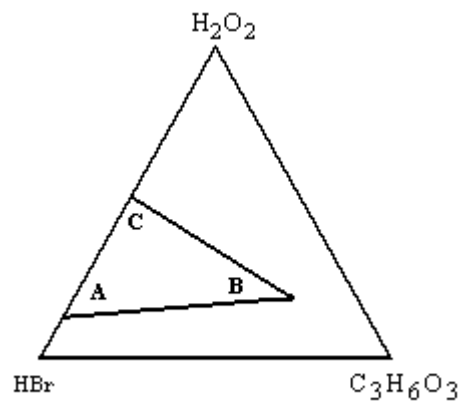
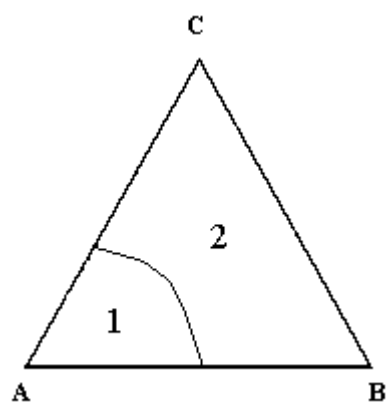
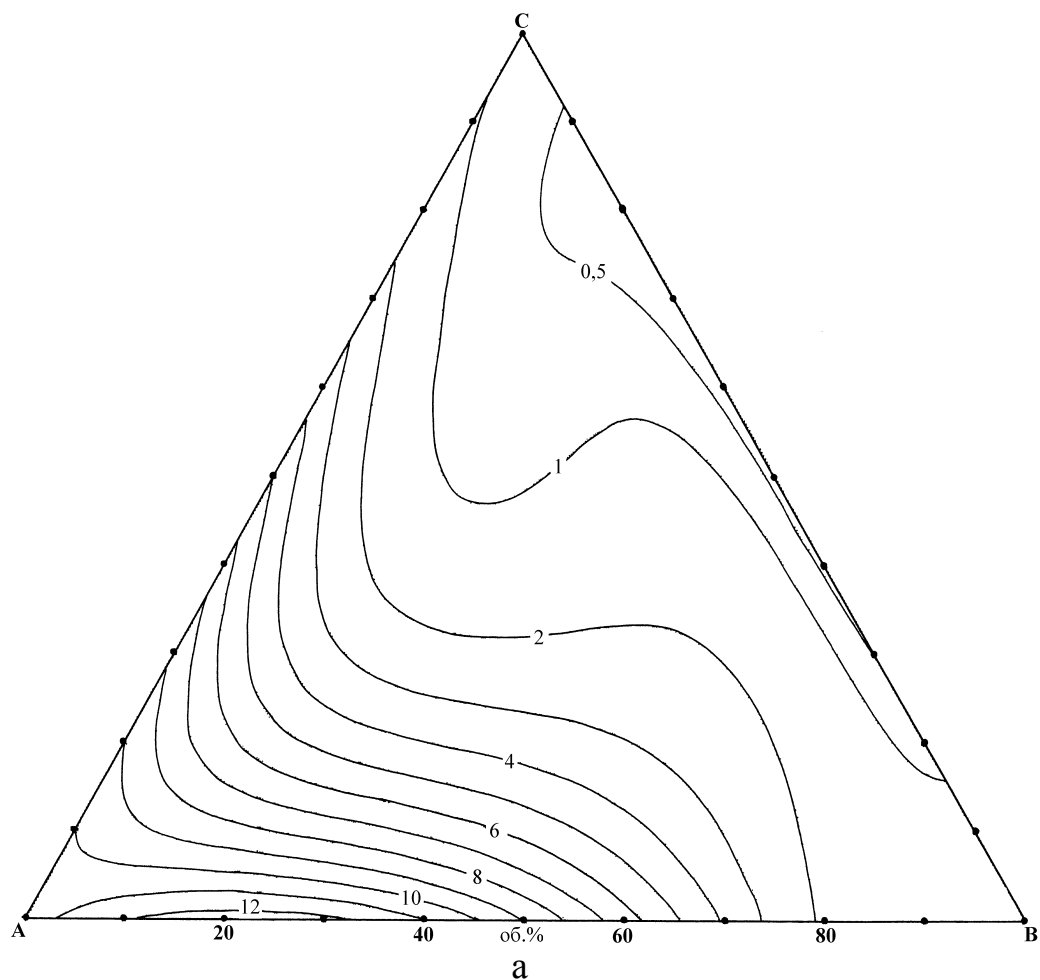
Таким чином, введення лактатної кислоти до складу травильних композицій на основі H_2O_2 –HBr дає змогу значно розширити межі поліруючих травильних композицій та значно покращити ефект полірування поверхні InAs та InAs(Sn).

4.5.2. Взаємодія InSb з розчинами системи H_2O_2 – HBr – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Концентраційна залежність швидкості травлення InSb в розчинах системи H_2O_2 –HBr– $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ представлена на рис.4.28, а, а вибір інтервалу досліджуваних складів – на рис.4.28, в. При розчиненні InSb у вказаних розчинах швидкість травлення, починаючи від розчинів, збагачених на H_2O_2 і $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (сторона СВ), і до розчинів з максимальним вмістом HBr (кут А), монотонно збільшується від 0,5 до 12 мкм/хв.

Проведені кінетичні дослідження дозволили розмежувати області розчинів концентраційного трикутника за характером отриманої поверхні зразків InSb (рис. 4.28, б). Область поліруючих травників (1) в даній системі, які формують дзеркальну поверхню, знаходиться в інтервалі концентрацій 10-30 об.% H_2O_2 , 90-70 об.% HBr, 0-30 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, а швидкість травлення в цій області змінюється від 2 до 12 мкм/хв. Розчини неpolіруючої області 2 утворюють на поверхні ямки та кільця травлення.

Отримані нами експериментальні дані при дослідженні залежності швидкості взаємодії InSb від швидкості обертання диску дозволили зробити висновок, що і в поліруючій, і в неpolіруючій області, процес розчинення лімітується стадією дифузії (рис. 4.29, а): як у випадку розчину 1 (12,5 об. % H_2O_2 +72,5 об. % HBr+15 об. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), так і у випадку розчину 2 (26,1 об. % H_2O_2 +54,1 об. % HBr+19,8 об. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) прямі можна екстраполювати в початок



б

в

Рис. 4.28. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb(a) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

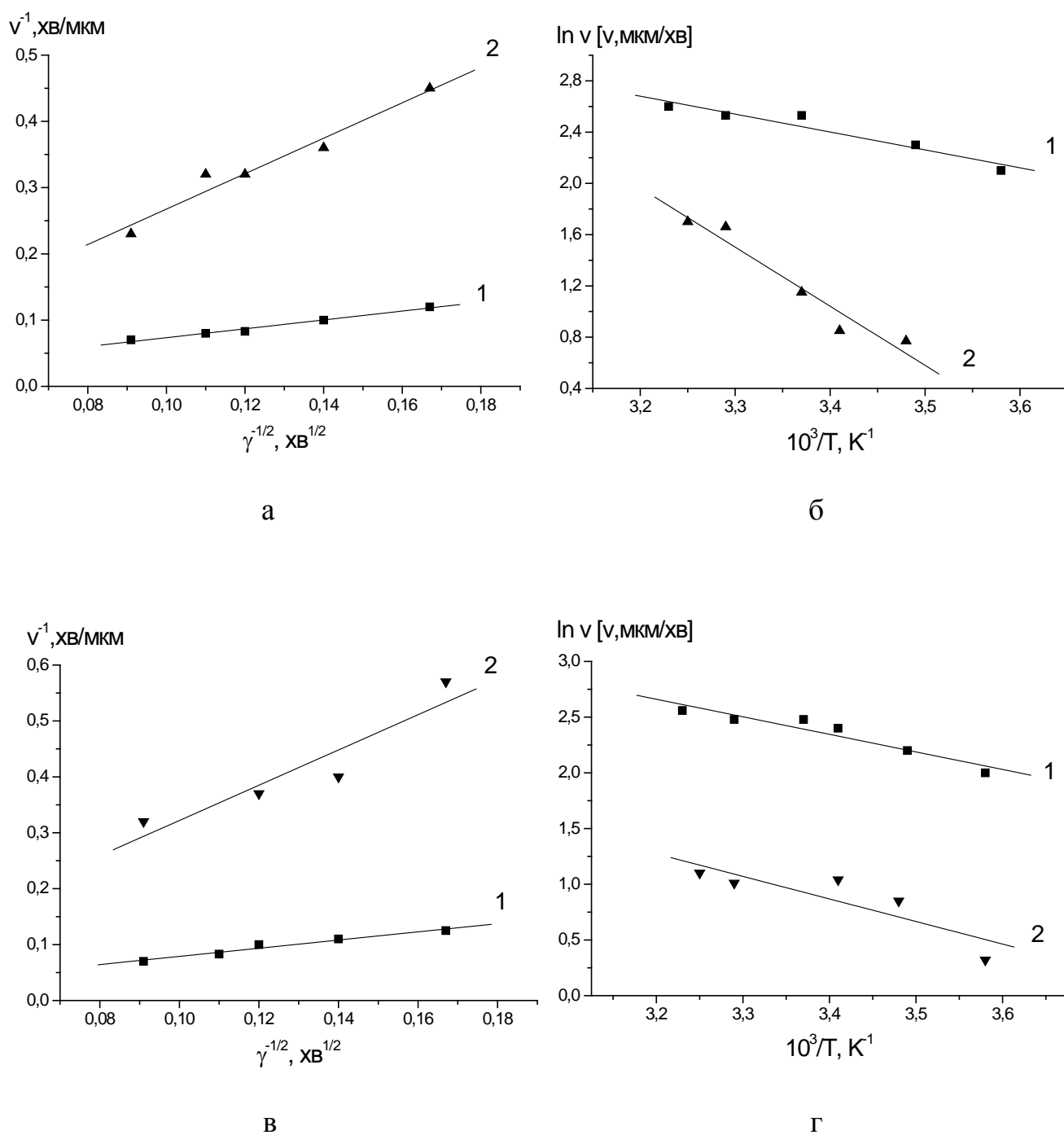


Рис. 4.29. Залежність швидкості розчинення InSb (а, б) та GaAs (в, г) від швидкості перемішування ($T = 297 \text{ K}$) (а, в) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б, г) в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$: 1 – 12,5 : 72,5 : 15; 2 – 26,1 : 54,1 : 19,8.

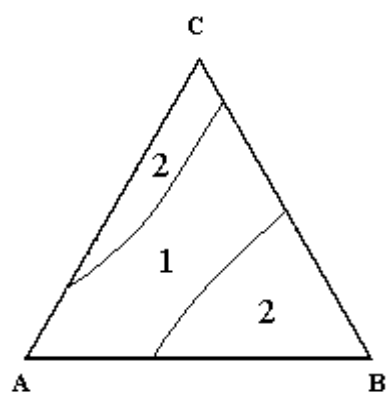
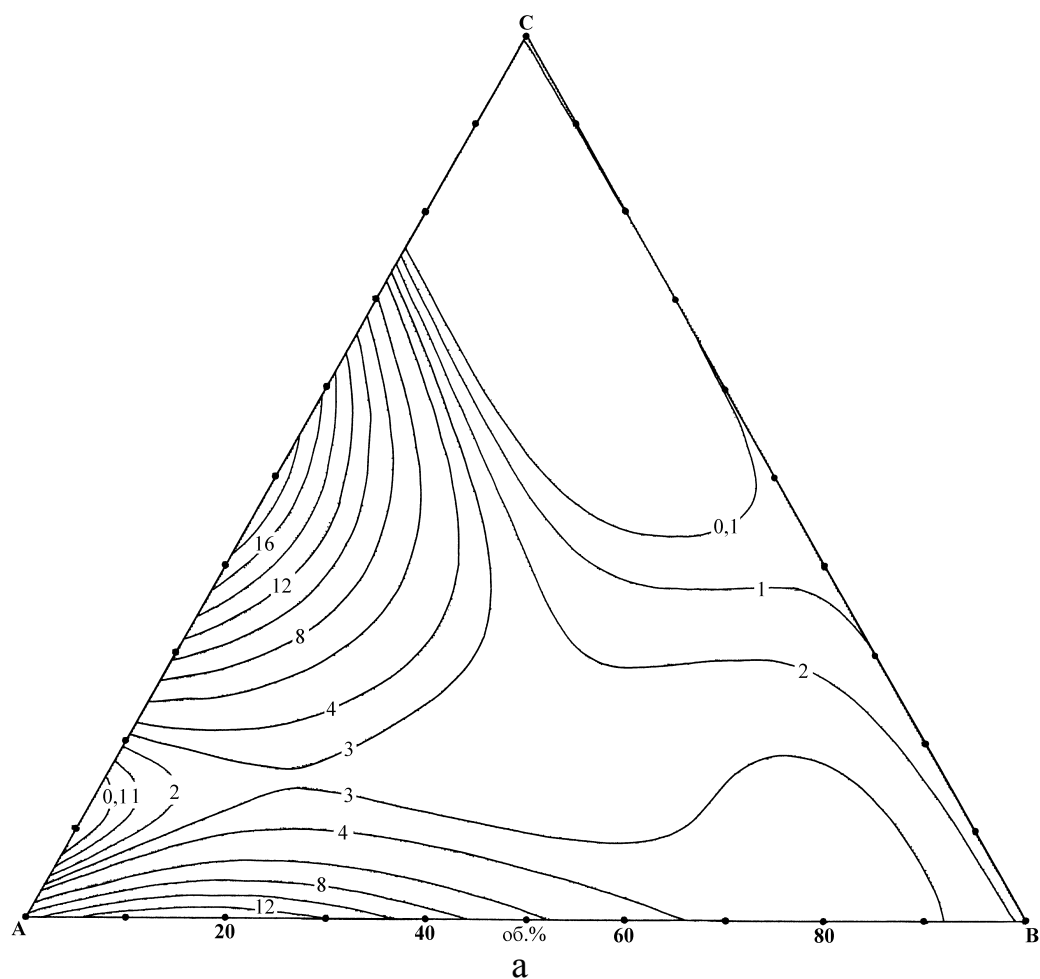
координат.

Розрахована на основі температурної залежності швидкості розчинення InSb (рис.4,29, б) E_a для розчину 1 становить 11,8 кДж/моль, що підтверджує дифузійний механізм процесу розчинення сполуки в данному розчині. Щодо значення E_a для другого розчину, то воно перевищує 30 кДж/моль і становить 38,3 кДж/моль, тобто температурна залежність свідчить про змішаний механізм процесу травлення InSb в цьому розчині. Розходження з результатом дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску для даного розчину (дифузійний механізм) пояснюється тим, що в змішаному механізмі переважають дифузійні процеси або при підвищенні температури поверхня InSb частково пасивується, що приводить до того, що швидкість розчинення не залежить від температури.

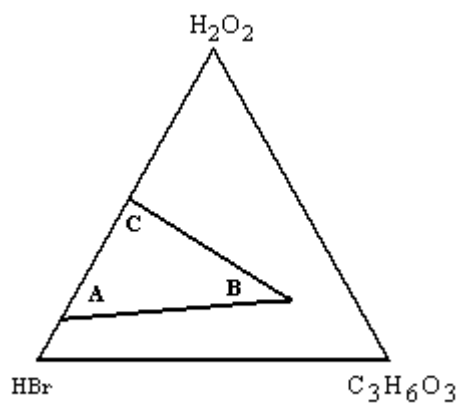
4.5.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

На рис.4.30, а наведена діаграма “склад травника - швидкість травлення” GaAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Область складів розчинів, в яких досліджувалась концентраційна залежність швидкості розчинення, показана на рис.4.30, в. Видно, що існує дві області розчинів, в яких швидкість травлення GaAs найбільша. Перша з них – це середня частина сторони AC трикутника (швидкість травлення GaAs в розчинах даної області досягає значення 18 мкм/хв), а друга – це суміші, збагачені на HBr (швидкість травлення становить 10-12 мкм/хв). Розчини, що збагачені на H_2O_2 , характеризуються мінімальною швидкістю травлення ($\sim 0,1$ мкм/хв).

За характером отриманої поверхні можна виділити області поліруючих та неpolіруючих травників (рис.4.30, б). Травлення в розчинах, що збагачені на $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ та H_2O_2 (область 2) відбувається дуже повільно зі швидкістю 0,1-3 мкм/хв. Найкраща полірована поверхня одержується після обробки матеріалу в розчинах з максимальним вмістом HBr (область 1), а швидкість розчинення становить 10-12 мкм/хв. Ця область обмежена концентраціями $[\text{H}_2\text{O}_2] - 10-65$ об.%, $[\text{HBr}] - 90-60$



б



в

Рис. 4.30. Концентраційна залежність швидкості травлення GaAs(a) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах А, В, С: А – 10:90:0; В – 20:20:60; С – 50:50:0 (в).

об.%, $[C_3H_6O_3]$ – 35-0 об.%.

Залежності швидкості травлення GaAs від швидкості перемішування досліджували в розчинах, взятих із різних областей трикутника Гіббса (рис.4.29, в). Видно, що при травленні GaAs в розчинах 1 (12,5 об. % H_2O_2 +72,5 об. % HBr +15 об. % $C_3H_6O_3$) та 2 (26,1 об. % H_2O_2 +54,1 об. % HBr +19,8 об. % $C_3H_6O_3$) процес розчинення лімітується стадією дифузії, оскільки прямі 1 та 2 екстраполуються в початок координат.

Виходячи з температурних залежностей швидкості травлення GaAs в розчинах системи H_2O_2 – HBr – $C_3H_6O_3$ (рис.4.29, г) були розраховані E_a для даних розчинів. Отримані результати свідчать про дифузійне лімітування процесу розчинення GaAs як в першому, так і в другому випадку, оскільки E_a складає відповідно 12,9 кДж/моль та 16,8 кДж/моль.

Висновки до розділу 4

Встановлено характер фізико-хімічного розчинення нелегованого та легованого станумом InAs, InSb та GaAs в розчинах систем H_2O_2 – HBr та H_2O_2 – HBr –органічна кислота ($C_2H_2O_4$, $C_6H_8O_7$, $C_6H_8O_7$: ЕГ = 1 : 1, $C_3H_6O_3$). Побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса) досліджуваних напівпровідників у вказаних розчинах.

Показано, що для хімічного полірування можна використовувати бромвиділяючі травильні композиції H_2O_2 – HBr або композиції на основі розчинів систем H_2O_2 – HBr –органічна кислота. У всіх потрібних системах визначено області з дифузійними та кінетичними обмеженнями, що дозволило уточнити розміщення областей поліруючих та неполіруючих розчинів. При травленні InAs легованого оловом зберігається закономірність дії органічних речовин, проте у всіх системах швидкість полірування легованого матеріалу зменшується в 1,5-2 рази в порівнянні з нелегованим, а також в 2-3 рази зменшується і концентраційна область поліруючих розчинів.

Поліруючі композиції системи H_2O_2 – HBr – лактатна кислота виявилися найбільш перспективними для практичного використання при різноманітних технологічних обробках досліджуваних сполук, оскільки введення лактатної кислоти приводить до розширення області поліруючих композицій, покращення якості поверхні зразків, а для деяких матеріалів і до зменшення швидкості травлення.

На основі проведених експериментальних досліджень вперше запропоновано використовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі гідроген пероксиду для різних технологічних обробок InAs , $\text{InAs}(\text{Sn})$, InSb та GaAs .

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ InAs ТА InSb З РОЗЧИНАМИ СИСТЕМ $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – РОЗЧИННИК

Розчини калій дихромату в мінеральних кислотах знаходять досить широке використання для травлення поверхні різних напівпровідникових матеріалів. Володіючи високою окиснювальною здатністю, цей окисник в складі травильної композиції взаємодіє з поверхнею кристалів з невеликою швидкістю. Такі травники можна використовувати для обробки багатьох напівпровідникових сполук, у тому числі і сполук типу $A^{III}B^V$. Однак механізм та кінетика взаємодії напівпровідникових матеріалів з такими розчинами вивчені недостатньо.

В даному розділі викладено результати дослідження процесу розчинення InAs та InSb в розчинах систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник. Калій дихромат в кислому середовищі окиснює поверхню напівпровідника, бромідна кислота розчиняє продукти окиснення, а третій компонент системи сприяє комплексоутворенню та переведенню продуктів взаємодії, що утворюються, в розчин. Розчинником для формування травильних композицій були використані хлоридна, ацетатна і оксалатна кислоти та трилон Б. Використання вказаних речовин давало можливість регулювати процес виділення Br_2 , а також сприяло переводу в розчин продуктів взаємодії травника з напівпровідниковим матеріалом.

5.1. Хімічне травлення InAs та InSb розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – ацетатна кислота

Ацетатна кислота (CH_3COOH) відома як добрий розчинник багатьох речовин. Проте кінетика та механізм процесу розчинення InAs та InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ не досліджувались.

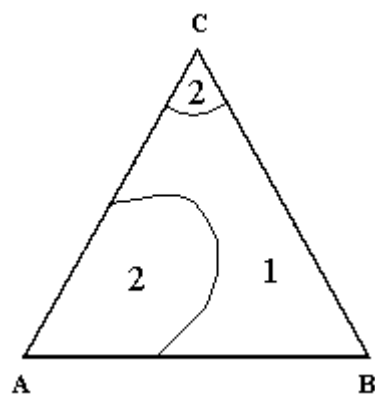
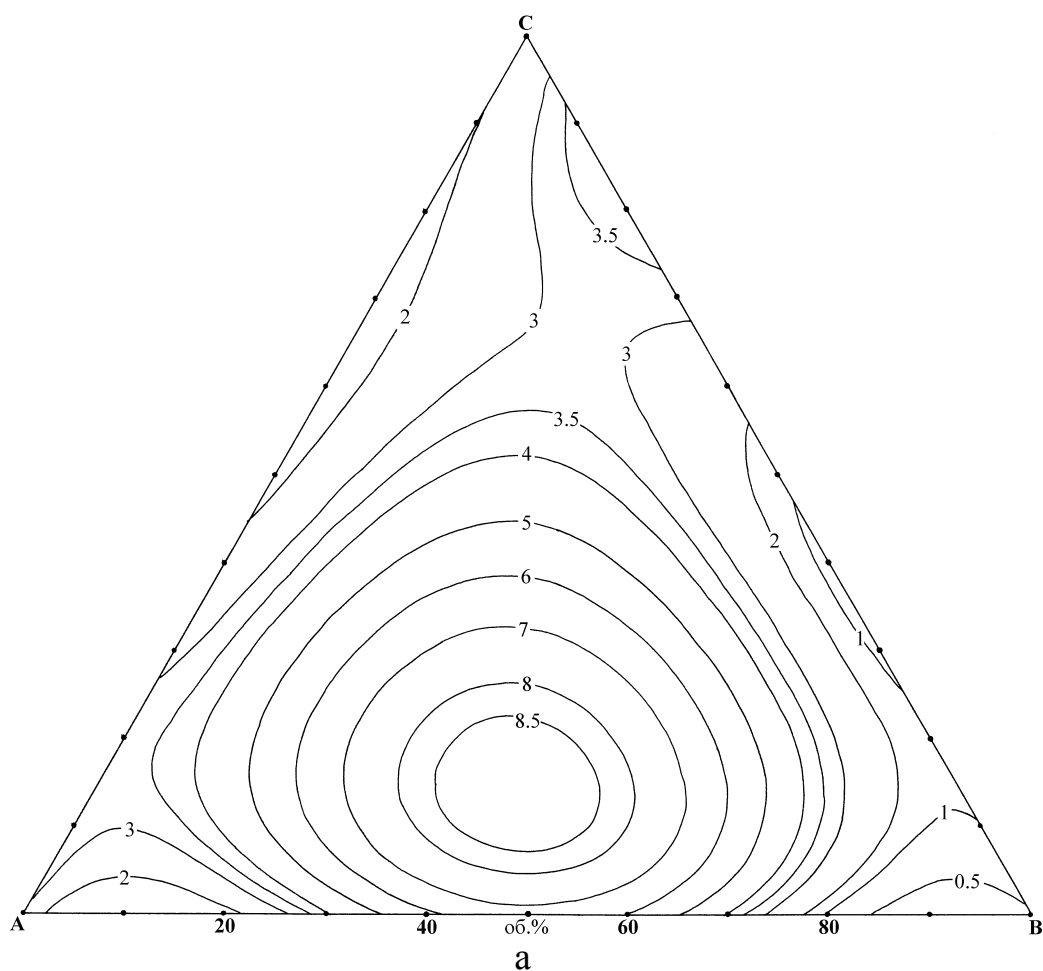
5.1.1. Розчинення InAs в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$

Діаграма “швидкість травлення – склад травника” (діаграма Гіббса) представлена на рис.5.1, а, а вибір досліджуваного концентраційного інтервалу – на рис. 5.1, в. Видно, що процес розчинення InAs в травильних композиціях системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ характеризується відносно невеликими швидкостями травлення (0,5 – 8,5 мкм/хв), причому найбільша швидкість спостерігається в розчинах, збагачених на HBr та $K_2Cr_2O_7$ (середня частина концентраційного трикутника), а для розчинів, в складі яких переважає один із компонентів (кути А, В, С), характерні мінімальні швидкості травлення. Таким чином, характер взаємодії InAs з розчинами досліджуваної системи відрізняється від розчинення його в травниках раніше вивчених систем, для яких максимальні швидкості відповідали сумішам з найбільшим вмістом бромідної кислоти.

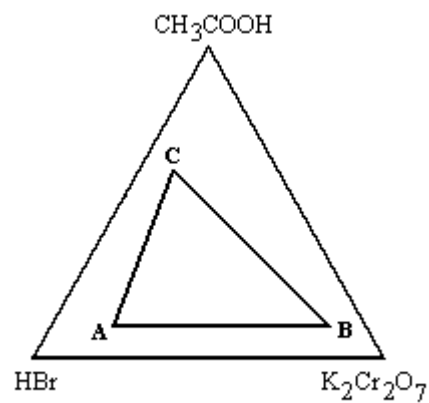
Проведені кінетичні дослідження дозволили розмежувати області розчинів травників за механізмом розчинення та за характером отриманої поверхні InAs (рис.5.1, б). Область поліруючих травників (1) в даній системі знаходиться в інтервалі концентрацій 20 – 80 об.% $K_2Cr_2O_7$, 10 – 50 об.% HBr, 10 – 50 об.% CH_3COOH . На рис.5.2, а приведена мікроструктура поверхні InAs після обробки його в поліруючому розчині складу 45 об.% $K_2Cr_2O_7$ +20 об.% HBr+35 об.% CH_3COOH .

Для деяких поліруючих розчинів із співвідношенням $K_2Cr_2O_7 : HBr : CH_3COOH$ (об.%): 12,5 : 40 : 47,5 (розчин 1); 62,5 : 15 : 22,5 (розчин 2); 47,5 : 30 : 22,5 (розчин 3) вивчались залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску (рис.5.3, а). З наведеного рисунку видно, що залежності, які відповідають розчинам 1 та 2, вказують на змішаний механізм процесу розчинення, оскільки прямі відтинають на осі ординат відрізки, а у випадку розчину 3 пряма екстраполюється в початок координат, тобто процес розчинення InAs в даному розчині лімітується стадією дифузії.

Для цих же розчинів була вивчена і температурна залежність швидкості розчинення в інтервалі температур 279-312 К (рис 5.3, б). За нахилом прямих

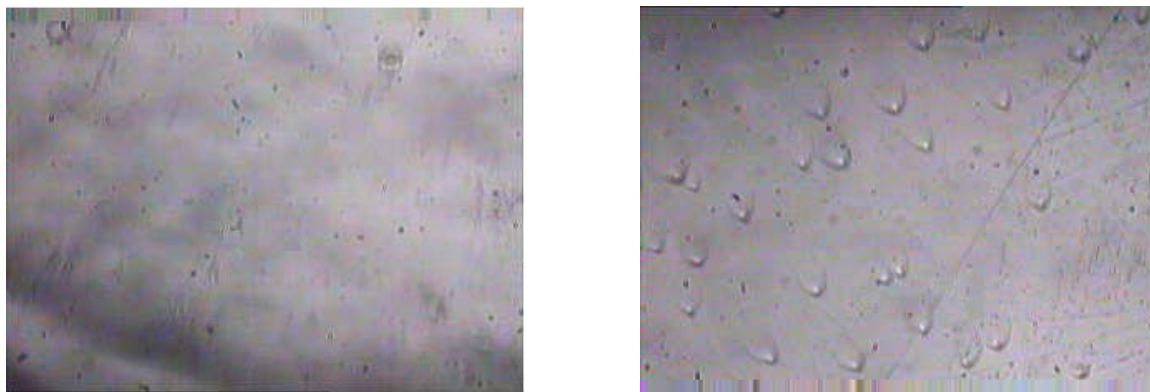


б



в

Рис 5.1. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs (а) (мкм/хв, $T = 298$ К, $\gamma = 110$ хв⁻¹) та область поліруючих (1) і неpoliруючих (2) розчинів (б) в системі $K_2Cr_2O_7$ - HBr – CH_3COOH при об'ємному співвідношенні $K_2Cr_2O_7$: HBr : CH_3COOH в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).



а

б

Рис.5.2. Мікроструктура поверхні InAs (а) після травлення в розчині складу 45 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 20 об.% HBr + 35 об.% CH_3COOH та InSb (б) після травлення в розчині складу 60,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 22 об.% HBr + 17,5 об.% CH_3COOH .

$\ln v = f(1/T)$ визначали E_a і для розчину 1 вона становить 16,1, для розчину 2 – 44,5, а для розчину 3 – 21,9 кДж/моль. Таким чином температурна залежність вказує на змішаний механізм процесу травлення InAs в розчині, збагаченому на $K_2Cr_2O_7$ (2), і на дифузійне лімітування в розчинах 1 та 3. Деяке розходження між результатами у випадку розчину 1, отриманими при дослідженні залежності швидкості розчинення від швидкості перемішування (змішана кінетика) та температурної залежності швидкості розчинення (дифузійне обмеження), можуть бути пояснені тим, що, або в змішаному механізмі розчинення переважають дифузійні процеси, або при підвищенні температури поверхня напівпровідникової сполуки частково пасивується, що приводить до незалежності швидкості розчинення від температури.

5.1.2. Взаємодія InSb з розчинами $K_2Cr_2O_7$ - HBr – CH_3COOH

Як видно із концентраційної залежності, яка представлена на рис.5.4, а,

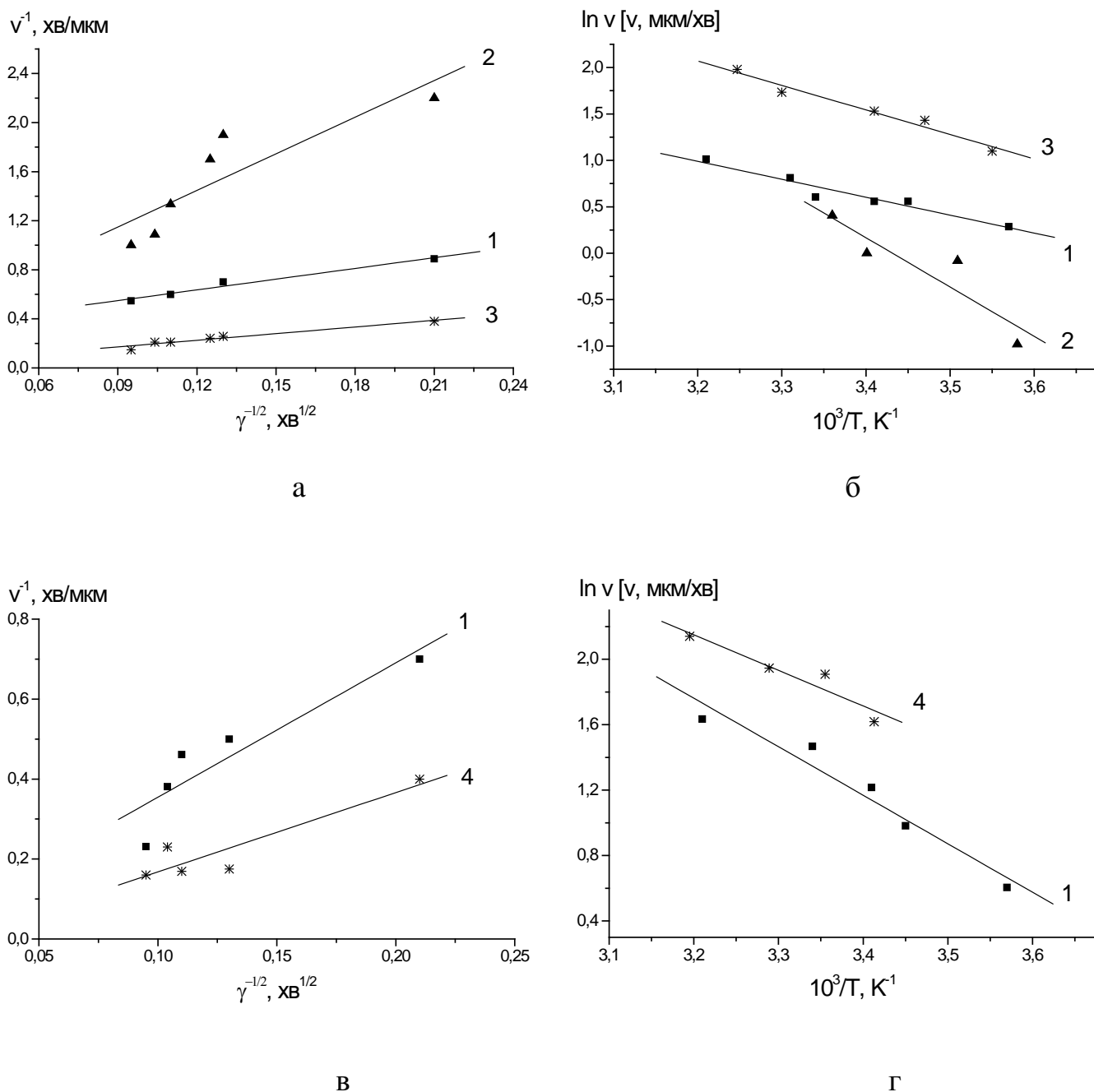


Рис. 5.3. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InSb (в, г) від швидкості перемішування ($T = 298\text{ K}$) (а, в) та температури ($\gamma = 110\text{ XB}^{-1}$) (б, г) в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ із при об'ємному співвідношенні $K_2Cr_2O_7 : HBr : CH_3COOH$: 1 – 12,5 : 40 : 47,5; 2 – 62,5 : 15 : 22,5; 3 – 47,5 : 30 : 22,5, 4 – 80 : 10 : 10.

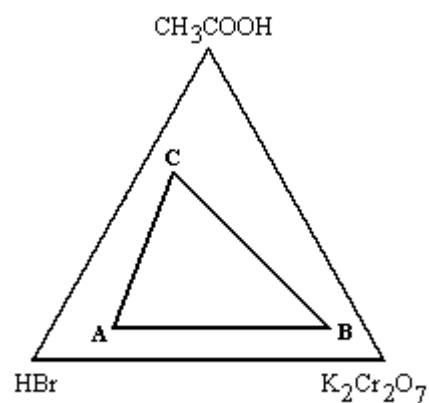
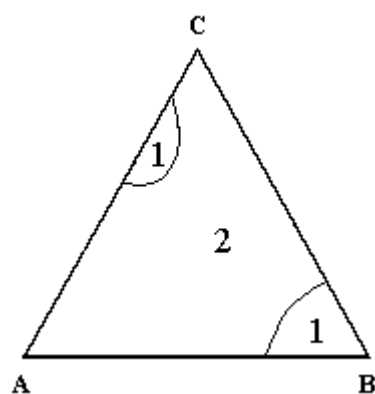
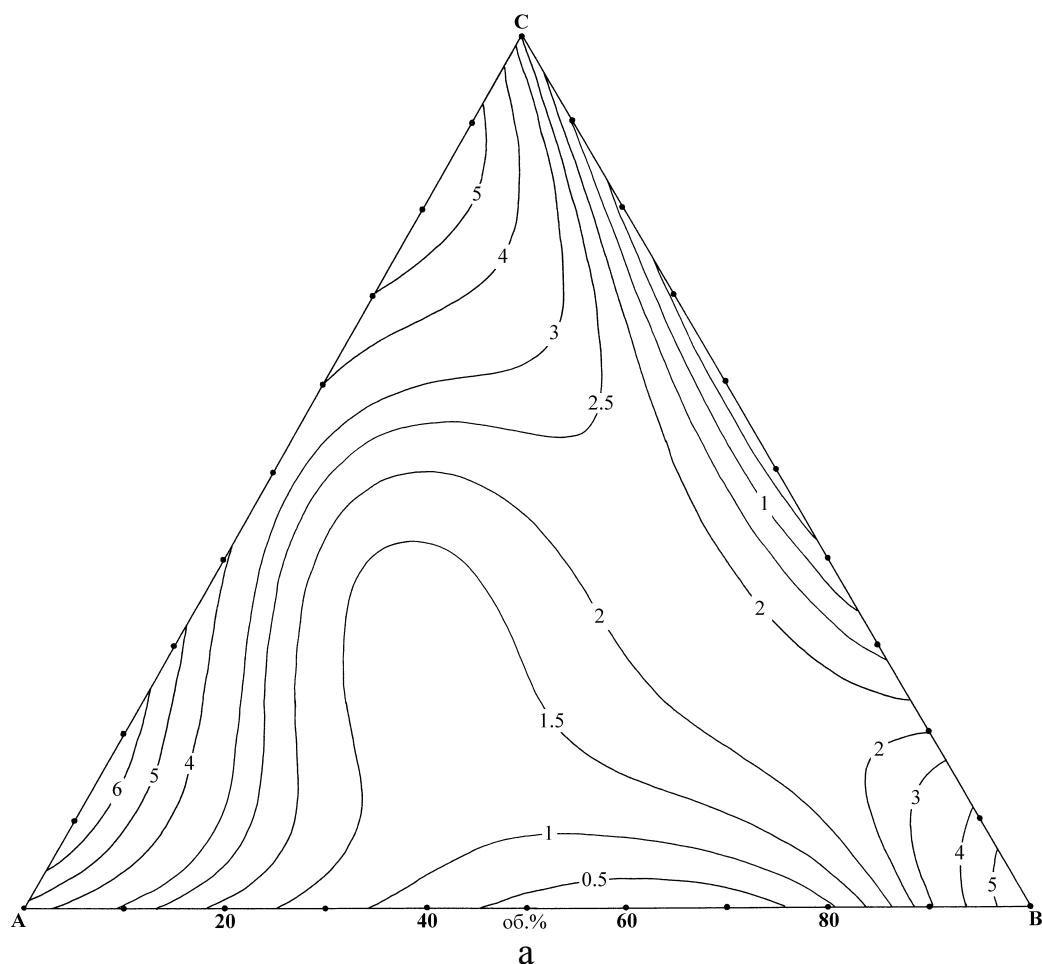


Рис 5.4. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 298$ К, $\gamma = 110$ хв $^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $K_2Cr_2O_7$ - HBr – CH_3COOH при об'ємному співвідношенні $K_2Cr_2O_7$: HBr : CH_3COOH в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).

найбільша швидкість розчинення InSb на відміну від InAs спостерігається в розчинах, в складі яких переважає один із компонентів (кути А, В, С), а максимальною (~ 6 мкм/хв) вона є в розчинах, що збагачені на бромідну кислоту. Щодо центральної частини трикутника Гіббса, то розчини цієї області характеризуються низькою швидкістю травлення, але найменшою ($\sim 0,5$ мкм/хв) вона є для травників, які відповідають серединій частині сторін АВ та СВ. Вибір інтервалу складів, що вивчався, обумовлений необхідністю виключити в першу чергу області пасивації (рис.5.4, в). Концентраційна залежність швидкості розчинення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$ може бути описана таким рівнянням:

$$v = 2,38x_1 + 4,67x_2 + 6,75x_3 + 0,42x_1x_2 - 17,46x_1x_3 - 21,52x_2x_3 + 3,01x_1x_2(x_1-x_2) + 4,56x_1x_3(x_1-x_3) + 11,31x_2x_3(x_2-x_3) + 46,64(x_1-x_2)^2x_1x_2 - 2,69(x_1-x_3)^2x_1x_3 - 15,25(x_2-x_3)^2x_2x_3 + 35,15x_1^2x_2x_3 - 123,97x_2x_2^2x_3 + 194,98x_1x_2x_3^2,$$

де x_1, x_2, x_3 – склад розчинів відповідно в точках С, А і В.

Область поліруючих травників (1) даної системи для InSb мала (рис.5.4, б) і представлена лише деякими розчинами кута В та розчинами складу (об.%): 11-13 ($K_2Cr_2O_7$)+35-45(HBr)+45-48(CH_3COOH). Поверхня зразка InSb, що була оброблена розчинами неполіруючої області (2) покривалась чорним або білим нальотом, а також мала нерівності. Так, на поверхні InSb після обробки його в розчині складу 60,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 22 об.% HBr + 17,5 об.% CH_3COOH спостерігались фігури травлення (рис.5.2, б).

Для розчинів двох поліруючих областей, які відповідають складу 12,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 40 об.% HBr + 47,5 об.% CH_3COOH (розчин 1) та 80 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 10 об.% HBr + 10 об.% CH_3COOH (розчин 4) були досліджені залежності швидкості травлення матеріалу від швидкості обертання диску (рис.5.3, в) і встановлено, що процес взаємодії InSb з даними травильними композиціями лімітується стадіями дифузії, оскільки прямі 1 і 4 екстраполюються в початок координат.

Ці дані підтвердили температурні залежності швидкості розчинення InSb (рис.5.3, г), виходячи з яких розраховано E_a для двох розчинів, значення яких не перевищує 30 кДж/моль. Так, E_a для розчинів 1 та 4 становить 24,7 кДж/моль і

18,1 кДж/моль відповідно, що свідчить про дифузійне лімітування процесу розчинення InSb в досліджуваних розчинах.

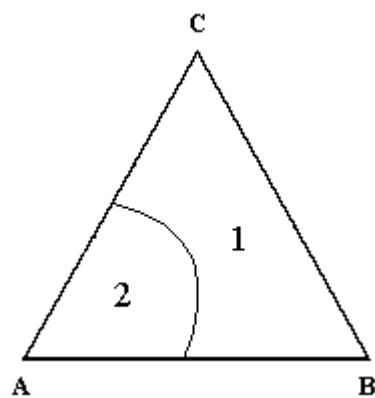
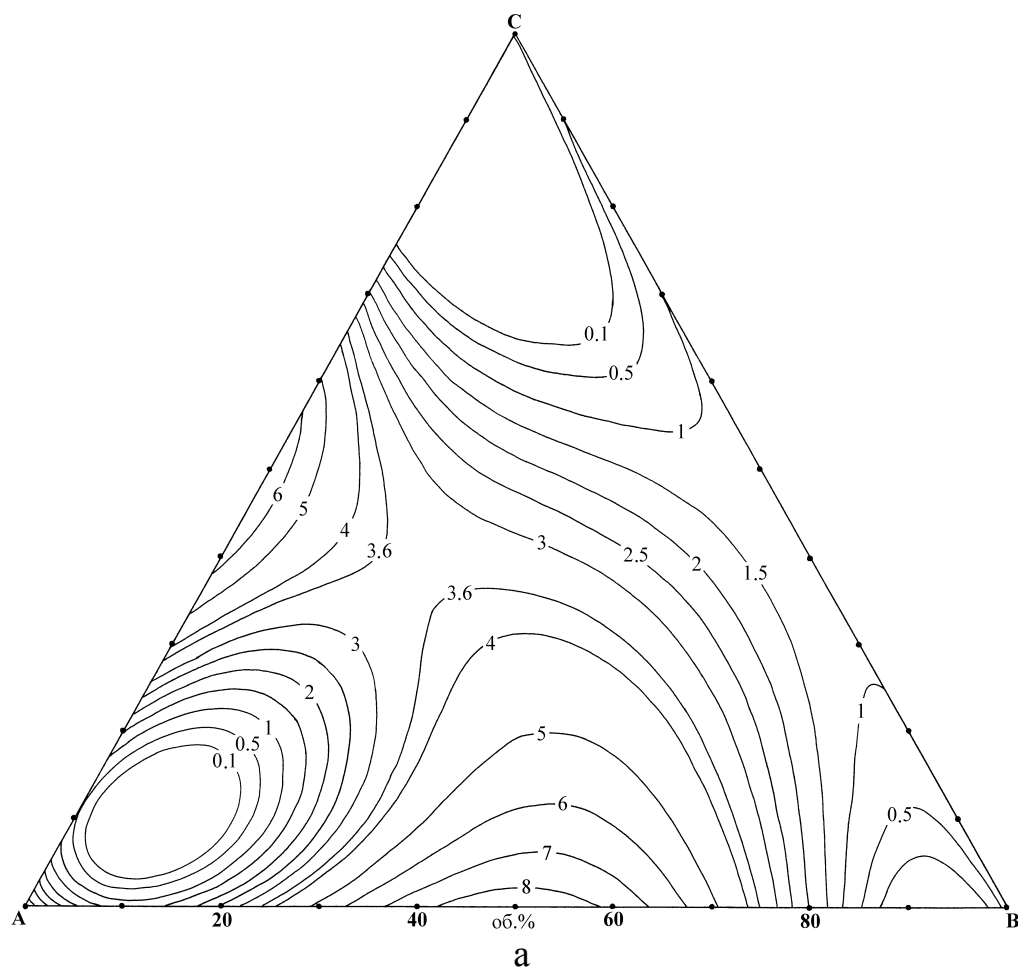
Таким чином, травлення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7-HBr-CH_3COOH$ відрізняється від процесу розчинення InAs в цих же розчинах низькою швидкістю взаємодії та малою областю поліруючих розчинів. Можна припустити, що заміна CH_3COOH , K_i якої становить $1,7 \cdot 10^{-5}$, на речовину з кращими комплексоутворюючими властивостями, приведе до покращення стану поверхні досліджуваних напівпровідникових сполук.

5.2. Взаємодія InAs та InSb з розчинами $K_2Cr_2O_7-HBr$ - ЕДТА

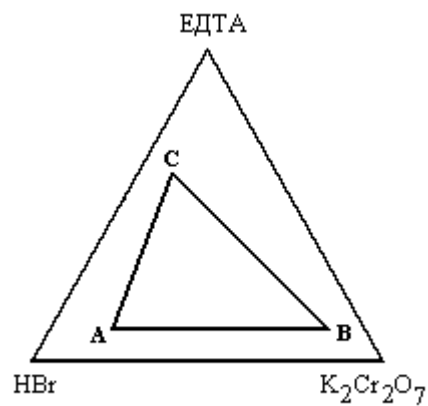
5.2.1. Хімічне розчинення InAs в розчинах $K_2Cr_2O_7-HBr$ - ЕДТА.

Залежність швидкості травлення індій арсеніду від складу травника в розчинах системи $K_2Cr_2O_7-HBr-EDTA$ представлено на рис.5.5, а, а вибір інтервалу досліджуваних складів розчинів – на рис.5.5, в. Видно, що InAs швидше розчиняється в сумішах, які відповідають двом областям трикутника. Перша з них – це розчини, в яких HBr займає половину об'єму (середина сторони AC), де швидкість травлення становить 6-7 мкм/хв. При подальшому додаванні цієї кислоти, або, навпаки, зменшенні її концентрації в травильній суміші, швидкість розчинення зменшується. Аналогічна картина спостерігається і для $K_2Cr_2O_7$, адже в розчинах (друга область), які наполовину складаються з цього компоненту (середина сторони AB), швидкість травлення максимальна і досягає значень 8,5 мкм/хв. Збільшення або зменшення концентрації $K_2Cr_2O_7$ призводить до уповільнення процесу розчинення. Розчини, що відповідають кутам А, В і С діаграми Гіббса характеризуються найменшими (0,1-0,5 мкм/хв) швидкостями травлення.

За характером отриманої поверхні можна виділити область травників (рис.5.5, б), які проявлять поліруючу дію на поверхню InAs при швидкості травлення від 0,1 до 8 мкм/хв. Ця область обмежена концентраціями 10 – 80 об.%



б



в

Рис. 5.5. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs (а) (мкм/хв, $T = 298 \text{ K}$, $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - ЕДТА при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: HBr : Трилон Б в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).

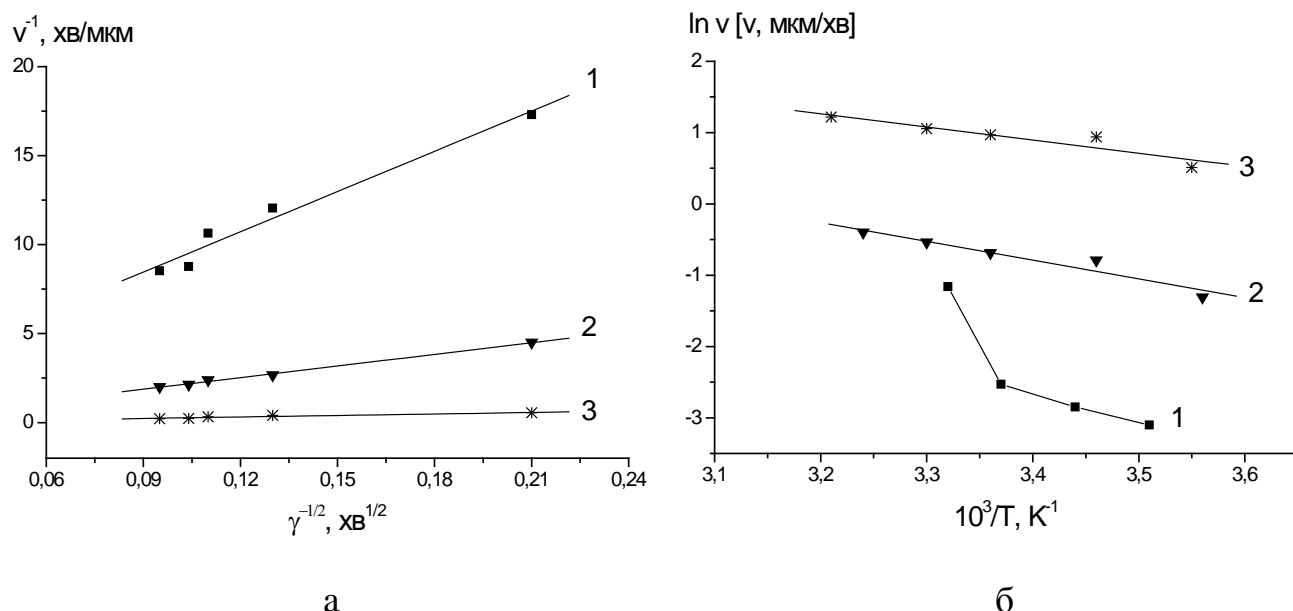


Рис. 5.6. Залежність швидкості розчинення InAs від швидкості перемішування ($T = 298 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{ЕДТА}$ при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{ЕДТА}$: 1 – 12,5 : 40 : 47,5; 2 – 80 : 10 : 10; 3 – 47,5 : 30 : 22,5.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 – 60 об.%. HBr , 10 – 60 об.%. ЕДТА . Поверхня зразка після обробки в розчинах з неpolіруючої області має матовий блиск.

Для з'ясування механізму процесу розчинення InAs в polіруючих травниках була досліджена залежність швидкості розчинення матеріалу від швидкості обертання диску (рис.5.6, а) для розчинів складу: 12,5 об.%. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 40 об.%. HBr + 47,5 об.%. ЕДТА (розчин 1), 80 об.%. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 10 об.%. HBr + 10 об.%. ЕДТА (розчин 2) та 47,5 об.%. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 30 об.%. HBr + 22,5 об.%. ЕДТА (розчин 3). Одержані данні свідчать, що процес розчинення InAs в суміші 1 протікає за змішаним механізмом, оскільки пряма 1 відтинає відрізок на осі ординат. Для розчинів 2 і 3 відповідні прямі екстраполюються в початок координат, що свідчить про дифузійне лімітування процесу травлення в цих розчинах.

Вивчення температурних залежностей швидкості травлення (рис. 5.6, б) підтверджує, що процес розчинення InAs в розчинах 2 і 3 дійсно обмежується стадіями дифузії, оскільки E_a в розчині 2 складає 21,8 кДж/моль, а в розчині 3 –

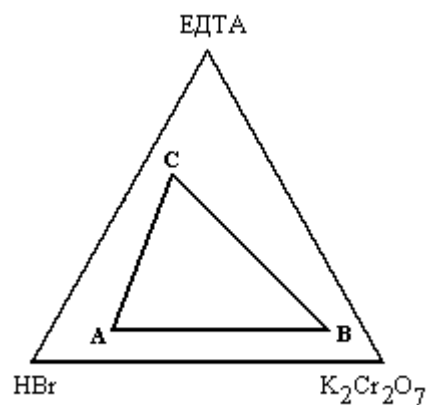
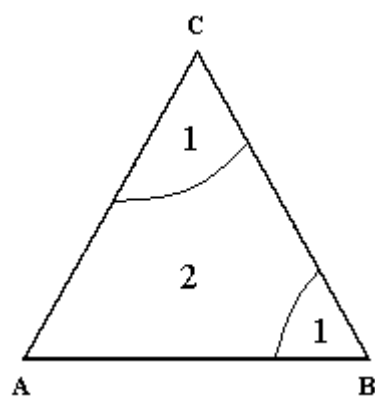
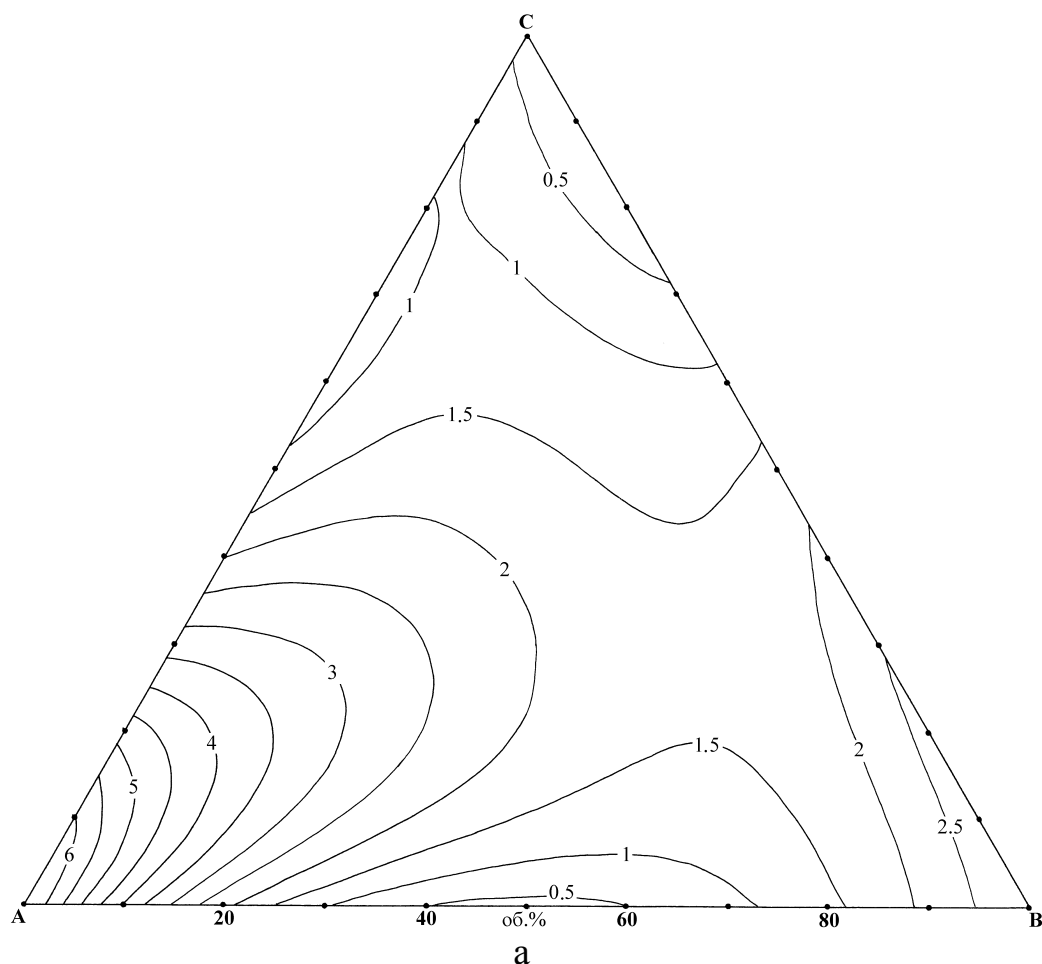
15,3 кДж/моль. При розчиненні InAs в розчині 1 E_a в області низьких температур становить 33,9 кДж/моль, а при високих температурах – 227,8 кДж/моль, тобто при низьких температурах процес розчинення напівпровідникової сполуки в цьому розчині лімітується змішаною кінетикою, а при високих – стадією хімічної реакції (кінетичне обмеження).

5.2.2. Травлення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr - ЕДТА

Концентраційна залежність швидкості розчинення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – ЕДТА представлена на рис. 5.7, а, а досліджуваний концентраційний інтервал – на рис. 5.7, в. Видно, що підвищення вмісту HBr в травильних композиціях веде до прискорення процесу розчинення InSb, а максимальна швидкість травлення відповідає куту А концентраційного трикутника і становить 5,5-6 мкм/хв. Подальше додавання $K_2Cr_2O_7$ або ЕДТА сприяє уповільненню процесу травлення, і мінімальна швидкість взаємодії InSb (~0,5 мкм/хв) спостерігається для розчинів, збагачених комплексом.

Області найменших швидкостей травлення (кути С і В) є областями поліруючих травників (1) для InSb в досліджуваній системі (рис.5.7, б) і обмежені концентраціями: 10 – 30 об.% $K_2Cr_2O_7$, 10 – 50 об.% HBr, 60 – 45 об.% ЕДТА (область І) і 80 – 65 об.% $K_2Cr_2O_7$, 10 – 40 об.% HBr, 10 – 25 об.% ЕДТА (область ІІ). Додавання до травильних сумішей HBr погіршує стан поверхні, і такі композиції відповідають неpolіруючій області (2). Після обробки зразка в таких розчинах поверхня вкривається нальотом біло-сірого або зеленого кольору.

Для двох розчинів з поліруючих областей складу 12,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 40 об.% HBr + 47,5 об.% ЕДТА (розчин 1), 80 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 10 об.% HBr + 10 об.% ЕДТА (розчин 2) була досліджена залежність швидкості розчинення InSb від швидкості обертання диску (рис.5.8, а). З рисунка видно, що і для розчину, збагаченого на ЕДТА (пряма 1), і для розчину з максимальним вмістом окисника (пряма 2) характерне лімітування процесу розчинення InSb стадією дифузії, оскільки обидві прямі проходять через початок координат.



б

в

Рис. 5.7. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 298\text{ K}$, $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - EDTA при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: HBr : EDTA в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).

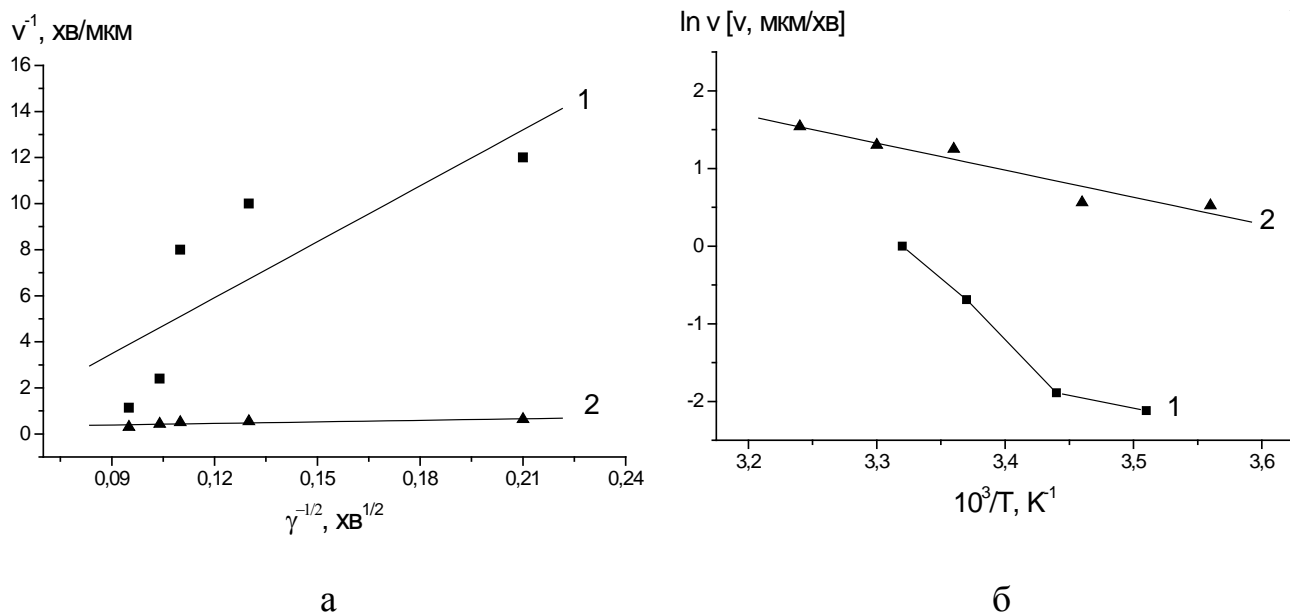


Рис. 5.8. Залежність швидкості розчинення InSb від швидкості перемішування ($T = 298\text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - EДТА$ при об'ємному співвідношенні $K_2Cr_2O_7 : HBr : EДТА$: 1 – 12,5 : 40 : 47,5; 2 – 80 : 10 : 10.

Температурні залежності швидкості травлення були вивчені для тих же розчинів (рис.5.8, б). Виходячи із значення кута нахилу прямих були розраховані енергії активації для обох розчинів і встановлено, що процес взаємодії InSb з розчином 1 проходить за різними механізмами в залежності від температури. Так, при високих температурах (297–301 K) розчинення InSb в даному травнику обмежується швидкістю хімічної реакції (кінетичний механізм), оскільки E_a становить 131,7 кДж/моль, а при низьких (285–295 K) – характерне дифузійне лімітування, ($E_a = 27,3$ кДж/моль). Щодо розчину 2, то вивчена для нього температурна залежність підтверджує дифузійний механізм процесу травлення InSb, оскільки E_a становить 28,9 кДж/моль.

Таким чином заміна ацетатної кислоти на трилон Б в системі $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник привела до зменшення швидкості травлення як InAs, так і InSb, покращенню стану поверхні, збільшенню області поліруючих розчинів для обох сполук. Змінився також характер концентраційної залежності, адже для InAs

в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{CH}_3\text{COOH}$ спостерігається одна область максимальних швидкостей, тоді як в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{трилон Б}$ їх дві. Найбільша швидкість взаємодії InSb з розчинами трилонвмістної системи, як і у випадку з CH_3COOH , спостерігається в області, де вміст HBr максимальний, але такі розчини як і для InAs , так і для InSb є неpolіруючими. Процес травлення InAs та InSb в розчині, який наполовину складається з розчинника, при високих температурах визначається кінетичною стадією, а при низьких – стадією дифузії.

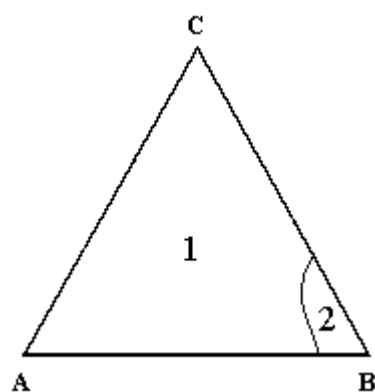
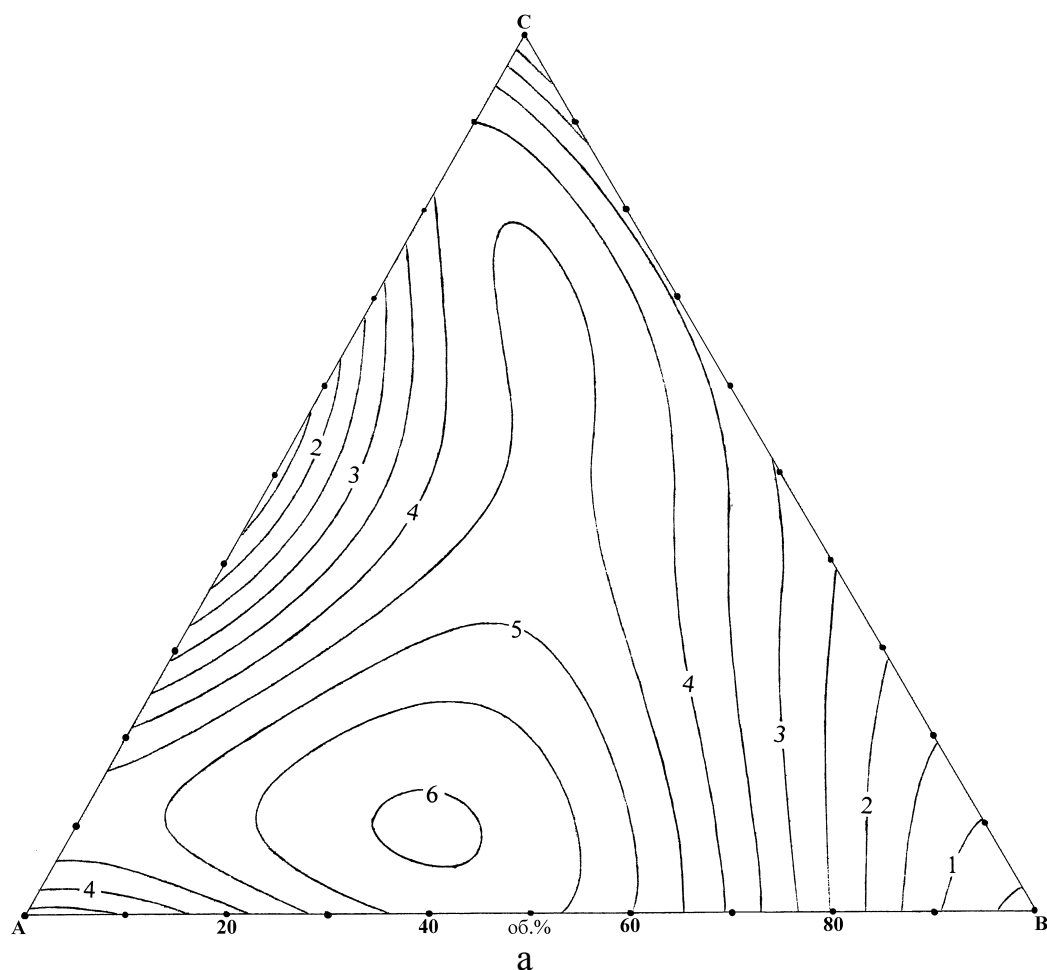
5.3. Хімічне травлення InAs та InSb в розчинах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

Як зазначалось вище (див. 4.2), оксалатна кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) є добрим органічним розчинником і використовується для обробки InAs та InSb (розчин системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Швидкість травлення обох сполук максимальна в розчинах, збагачених на HBr , причому процес розчинення InSb характеризується більшою швидкістю взаємодії з вказаними розчинами, ніж InAs .

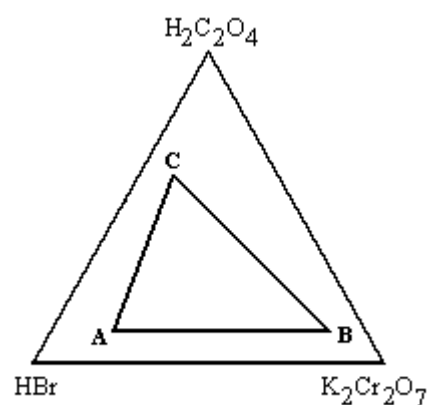
5.3.1. Взаємодія InAs з розчинами системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

Залежність швидкості травлення InAs від складу травника (діаграма Гіббса) представлена на рис.5.9, а, а вибір інтервалу складів, що вивчався, – на рис. 5.9, в. Видно, що розчинення InAs в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ характеризується відносно невеликими швидкостями: від 0,5 до 6 мкм/хв. Максимальні швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HBr (поблизу сторони АВ концентраційного трикутника), а мінімальні — зсунуті в сторону розчинів, збагачених $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кут В) [147].

Травильні композиції системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ виявляють високу поліруючу дію на поверхню зразків InAs , а область таких розчинів (1) займає майже 95% складів досліджуваного інтервалу (рис.5.9, б) і обмежена концентраціями 10 – 75 об.% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 15 – 70 об.% HBr , 60 – 10 об.% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Мікроструктура поверхні InAs після обробки його в розчині складу 27,5 об.%



б



в

Рис. 5.9. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs (а) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 25 \text{ об.}\% \text{ HBr} + 47,5 \text{ об.}\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приведена на рисунку 5.10. Розчини, в яких вміст $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ максимальний, є неполіруючими (2) для InAs.

Для того, щоб визначити, якими стадіями лімітується процес розчинення InAs в поліруючих розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, була вивчена залежність швидкості його розчинення від швидкості обертання диску та температури. Так, залежність швидкості травлення InAs від швидкості обертання диску, в розчинах складу: 15 об.%. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 50 \text{ об.}\% \text{ HBr} + 35 \text{ об.}\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (розчин 1), 10 об.%. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 30 \text{ об.}\% \text{ HBr} + 60 \text{ об.}\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (розчин 2) та 47,5 об.%. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 30 \text{ об.}\% \text{ HBr} + 22,5 \text{ об.}\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (розчин 3) представлена на рис. 5.11, а. З нього видно, що хімічне розчинення в трьох травильних композиціях лімітується дифузійною стадією, оскільки прямі, які відповідають цим розчинам, екстраполюються в початок координат, до того ж з підвищенням вмісту в розчині $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кут нахилу прямих зменшується. Зменшення кута нахилу прямих можна пояснити лише збільшенням C_0 в рівнянні (2.4), оскільки D в даному випадку буде постійним для всіх досліджуваних розчинів. Це свідчить про те, що при розчиненні InAs в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ основним окиснюючим агентом є калій дихромат.

Для цих же розчинів вивчена температурна залежність швидкості розчинення InAs в інтервалі 283-315 К (рис.5.11, б) і розрахована уявна енергія активації. Для всіх досліджуваних розчинів E_a не перевищує 30 кДж/моль і становить 29,4 (розчин 1), 18,3 кДж/моль (розчин 2) та 3,2 кДж/моль (розчин 3), тобто травлення InAs в трьох сумішах дійсно лімітується дифузійними обмеженнями.

Попередній аналіз поверхневої плівки після травлення InAs в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ показав, що вона представляє собою суміш елементарного індію та оксидів індію і арсену (In_2O_3 та As_2O_3). Малі швидкості розчинення і добрі поліруючі властивості дають можливість використовувати для полірування поверхні InAs майже всі досліджені нами розчини системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



Рис.5.10. Мікроструктура поверхні InAs після травлення в розчині складу 27,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 25 об.% HBr + 47,5 об.% $H_2C_2O_4$.

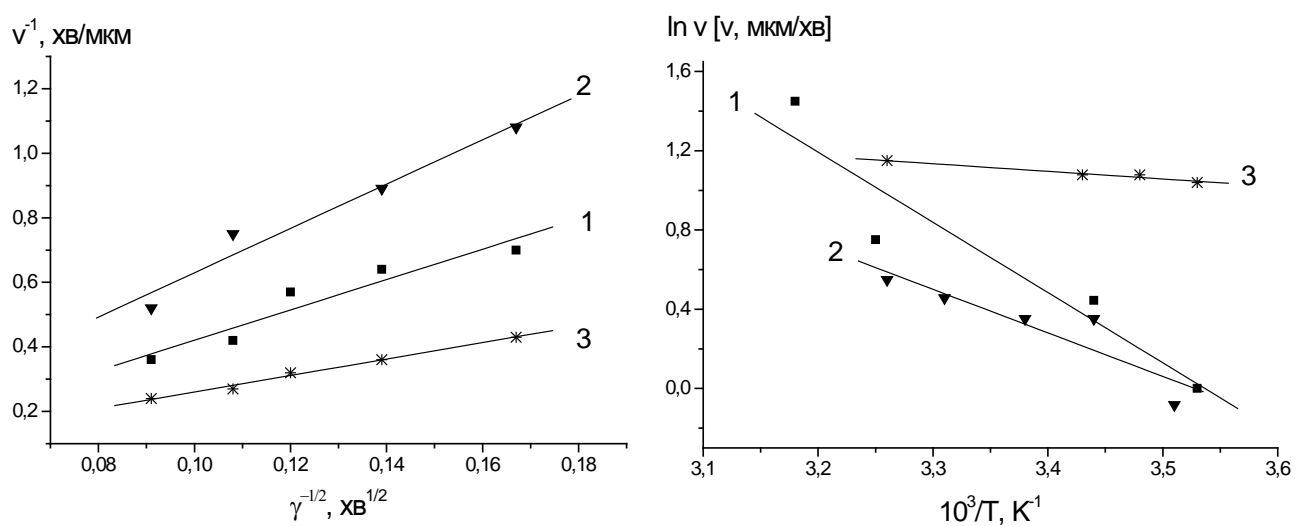


Рис. 5.11. Залежність швидкості розчинення InAs від швидкості перемішування ($T = 296$ K) (а) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б) в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – $H_2C_2O_4$ при об'ємному співвідношенні $K_2Cr_2O_7 : HBr : H_2C_2O_4$: 1 – 15 : 50 : 35; 2 – 10 : 30 : 60; 3 – 47,5 : 30 : 22,5.

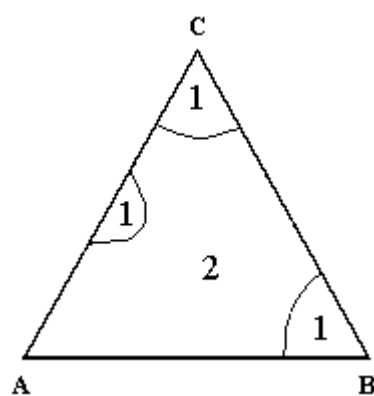
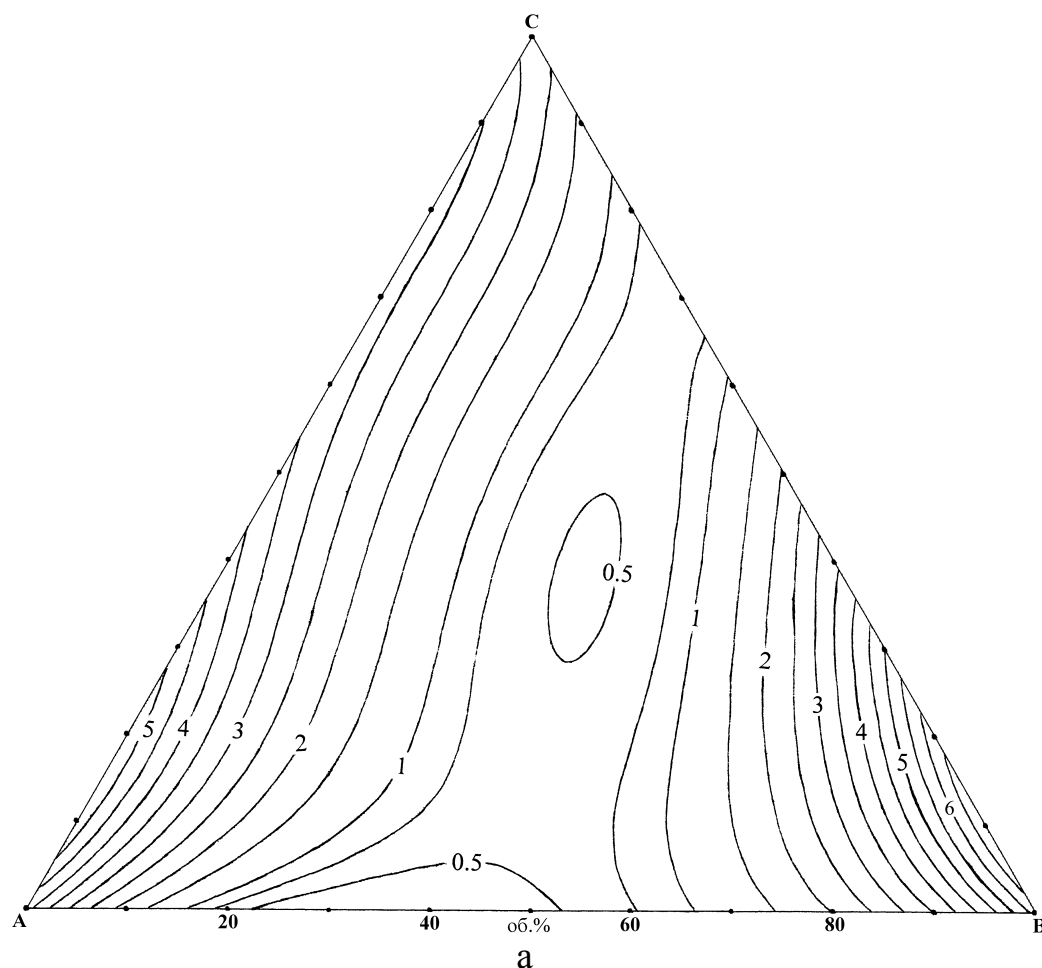
5.3.2. Хімічне травлення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ -HBr- $H_2C_2O_4$

На рис.5.12, а представлена концентраційна залежність швидкості взаємодії InSb з розчинами системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – $H_2C_2O_4$, а інтервал складів досліджуваних розчинів наведений на рис.5.12, б. Видно, що розчинення InSb характеризується відносно низькою швидкістю, причому мінімальною вона є в розчинах центральної частини діаграми Гіббса та в розчинах з найбільшим вмістом $H_2C_2O_4$ (кут С). Поступове додавання до таких розчинів HBr або $K_2Cr_2O_7$ прискорює процес розчинення, і максимальні швидкості травлення характерні для розчинів, які збагачені на HBr (кут А) та $K_2Cr_2O_7$ (кут В), досягаючи значень відповідно 5,2 та 6,5 мкм/хв.

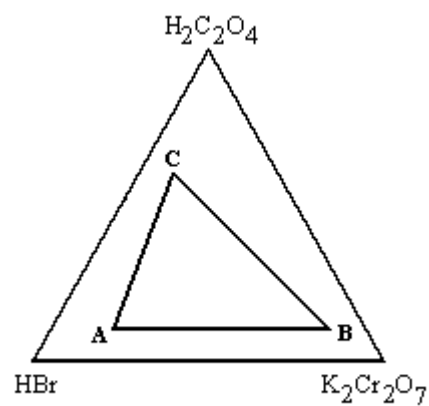
На відміну від InAs, розчини системи $K_2Cr_2O_7$ -HBr- $H_2C_2O_4$ в більшій мірі є неpolіруючими для InSb, а оброблена в них поверхня вкрита нальотом. Область polіруючих травників (1) надзвичайно мала і представлена лише розчинами з максимальним вмістом $H_2C_2O_4$ (кут С) та $K_2Cr_2O_7$ (кут В), а також розчинами поблизу середини сторони AC (рис.5.12, в).

Для розчинів складу 15 об.%. $K_2Cr_2O_7$ + 50 об.%. HBr + 35 об.%. $H_2C_2O_4$ (розчин 1), 10 об.%. $K_2Cr_2O_7$ + 30 об.%. HBr + 60 об.%. $H_2C_2O_4$ (розчин 2) та 80 об.%. $K_2Cr_2O_7$ + 10 об.%. HBr + 10 об.%. $H_2C_2O_4$ (розчин 3) досліджена залежність швидкості розчинення InSb від швидкості обертання диску при $T = 296$ К (рис.5.13, а). Всі три залежності можна екстраполювати в початок координат, що свідчить про дифузійний механізм процесу розчинення InSb в даних polіруючих травильних композиціях [148].

Прямі температурних залежностей швидкості травлення InSb в тих же розчинах даної системи (рис.5.13, б) підтверджують одержані результати, оскільки E_a , розраховані за нахилом прямих $\ln v = f(1/T)$, становлять відповідно 22,1, 23, та 9,1 кДж/моль для розчинів 1, 2 та 3.



б



в

Рис 5.12. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 297\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неполіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).

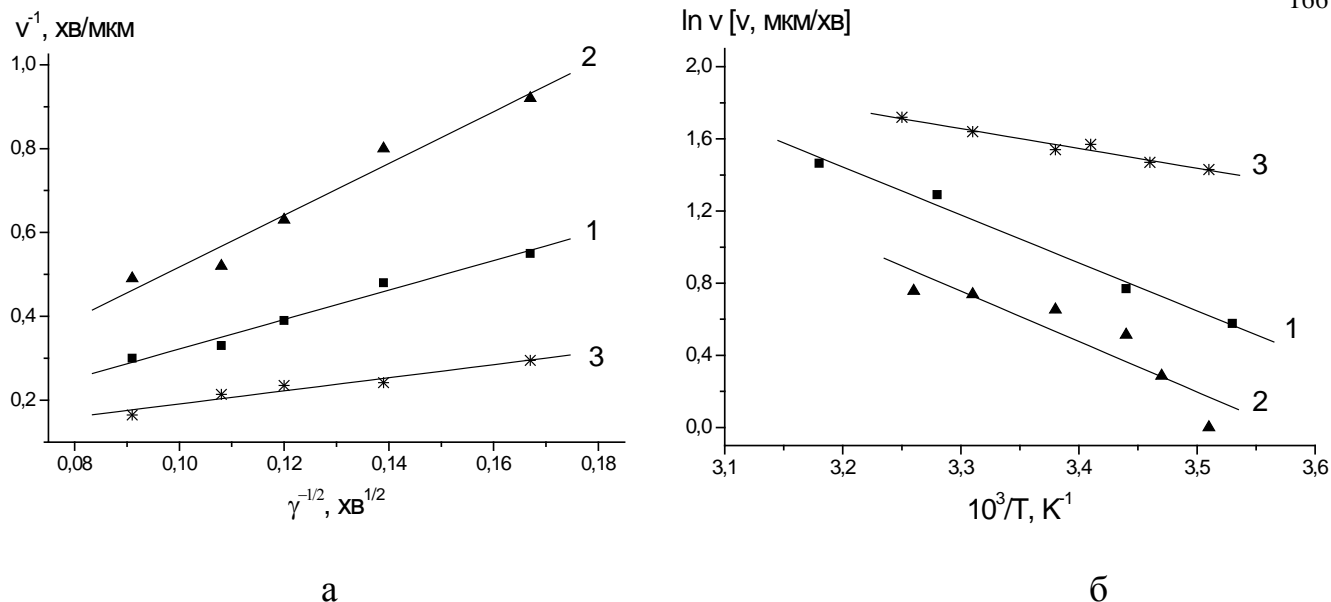


Рис. 5.13. Залежність швидкості розчинення InSb від швидкості перемішування ($T = 296$ K) (а) та температури ($\gamma = 86$ хв⁻¹) (б) в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – $H_2C_2O_4$ при об'ємному співвідношенні $K_2Cr_2O_7 : HBr : H_2C_2O_4$: 1 – 15 : 50 : 35; 2 – 10 : 30 : 60; 3 – 80 : 10 : 10.

Таким чином, процеси взаємодії InAs та InSb з розчинами системи $K_2Cr_2O_7$ –HBr– $H_2C_2O_4$ лімітуються стадією дифузії, але якщо область поліруючих розчинів для InSb надзвичайно мала, то для InAs їй відповідає практично весь інтервал досліджених складів. На основі вивчення кінетики та механізму розчинення InAs в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ - HBr - $H_2C_2O_4$ оптимізовано склади поліруючих травильних композицій і підібрано технологічні режими обробки поверхні InAs.

5.4. Дослідження взаємодії InAs та InSb з розчинами $K_2Cr_2O_7$ –HBr–HCl

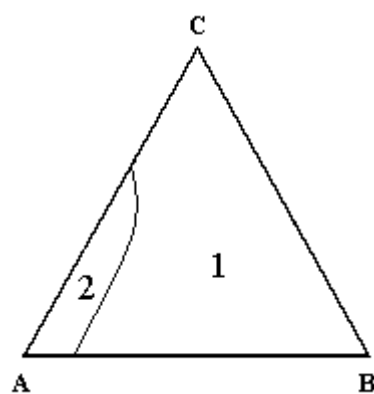
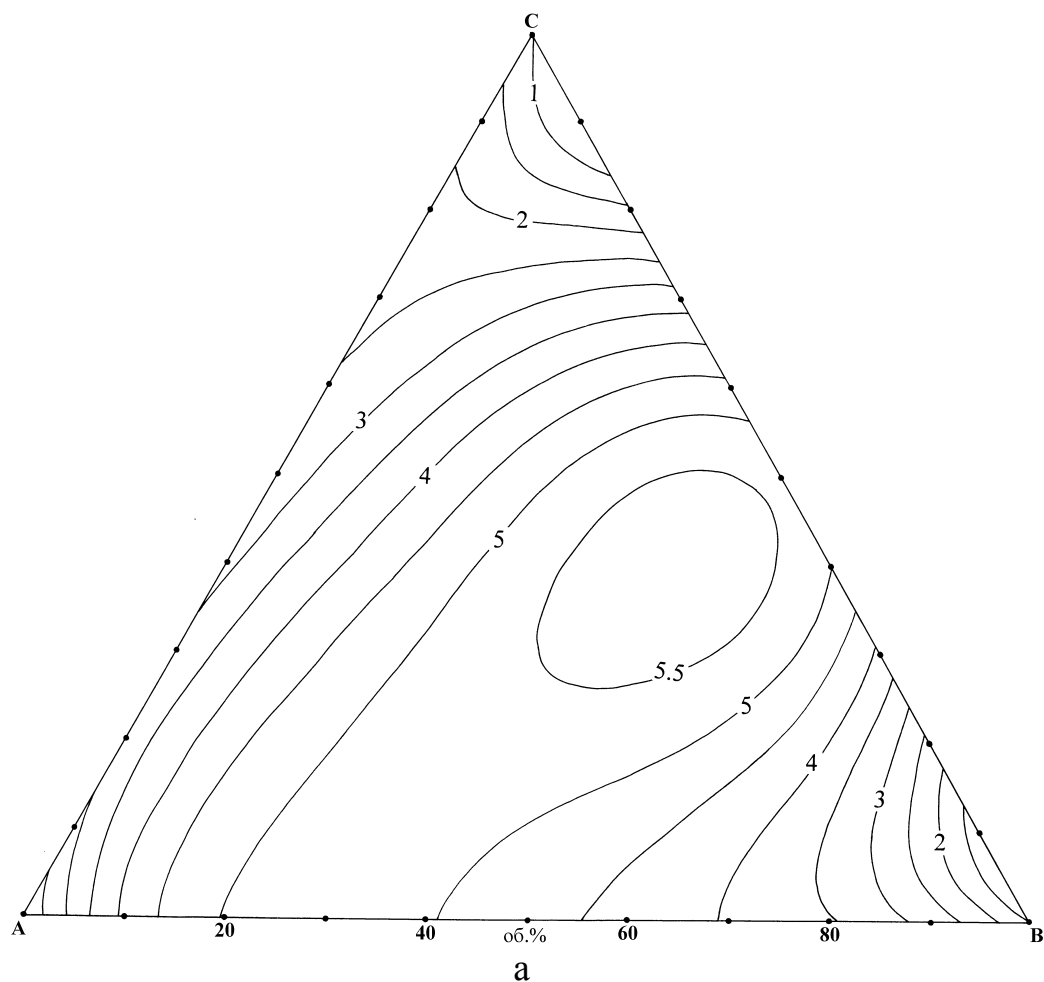
На відміну від раніше досліджених систем, в яких розчинником виступали органічні сполуки, складовими компонентами даної системи є виключно мінеральні речовини, а розчинником виступає хлоридна кислота, яка володіє досить помітними відновними властивостями і тому, як і у випадку з HBr, може бути окиснена калій дихроматом до вільного хлору.

5.4.1. Взаємодія InAs з розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$

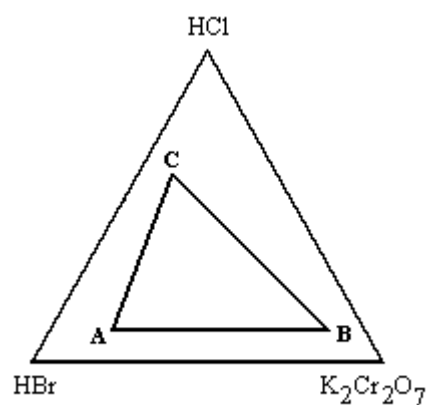
Побудована за допомогою математичного планування експерименту залежність швидкості травлення InAs від складу травника в області стабільних розчинів (рис.5.14, в) системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ приведена на рис.5.14, а. Видно, що максимальна швидкість розчинення InAs ($\sim 5,5$ мкм/хв) відповідає середній частині концентраційного трикутника, тобто розчинам, в яких вміст HCl та HBr співмірний, а накопичення одного з компонентів уповільнює процес травлення, і області розчинів в кутах А, В, С характеризуються мінімальними швидкостями взаємодії (1 – 2,5 мкм/хв).

Отримані кінетичні дані дозволили розмежувати області досліджуваних травників за механізмом розчинення та за характером отриманої поверхні InAs при обробці в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$. З рис.5.14, б видно, що, як і у випадку з оксалатною кислотою, розчини даної системи проявляють високу поліруючу дію на поверхню InAs. Так, область поліруючих складів (1) травильних композицій обмежена концентраціями 25 – 80 об.% $K_2Cr_2O_7$, 10 – 65 об.% HBr, 60 – 10 об.% HCl. Після обробки зразків в розчинах, що збагачені HBr (неполіруюча область), поверхня блискуча, але вкрита ледь помітною оксидною плівкою.

Для деяких поліруючих розчинів системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ побудовано залежності швидкості розчинення InAs від швидкості обертання диску, які представлені на рис.5.15, а. Підвищення вмісту HBr в травильних сумішах сприяє протіканню процесу розчинення за змішаним механізмом. Так, розчин складу 30 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 35 об.% HBr + 35 об.% HCl характеризується дифузійним механізмом процесу травлення, оскільки пряма 1 екстраполюється в початок координат, а прямі 2 та 3, що відповідають розчинам складу: 12,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 40 об.% HBr + 47,5 об.% HCl (2) та 26,25 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 57,5 об.% HBr + 16,25 об.% HCl (3) відтинають на осі ординат відрізки, тобто розчинення InAs в цих сумішах проходить за змішаним механізмом.

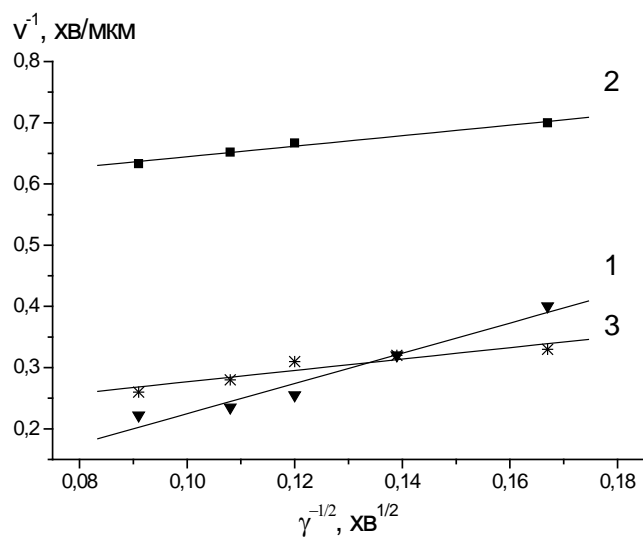


б

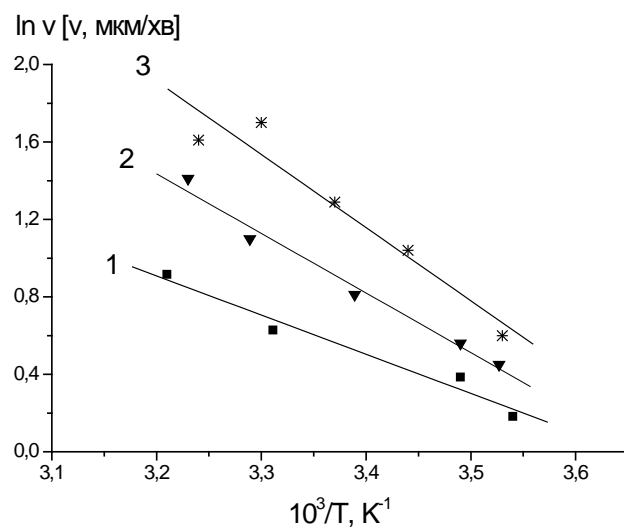


в

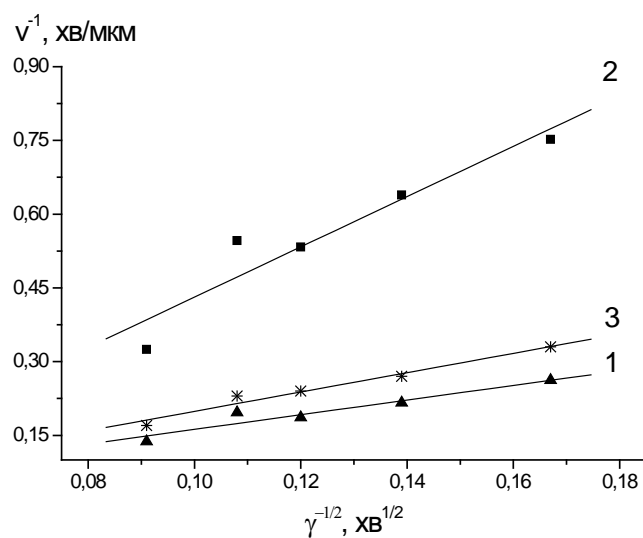
Рис. 5.14. Концентраційна залежність швидкості травлення InAs (а) (мкм/хв, $T = 295 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - HCl при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: HBr : HCl в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).



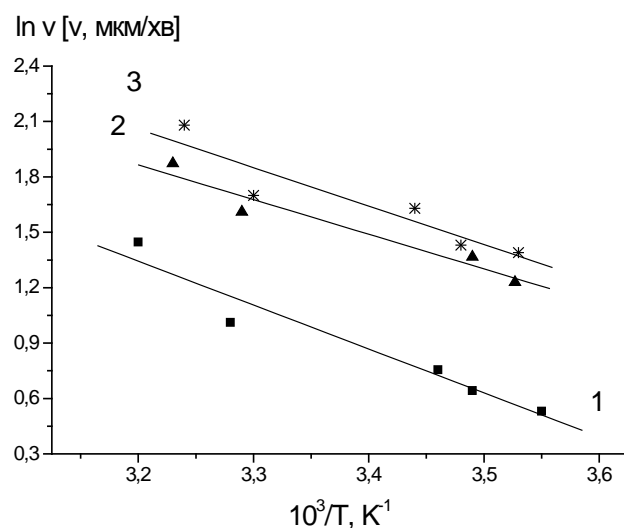
а



б



в



г

Рис. 5.15. Залежність швидкості розчинення InAs (а, б) та InSb (в, г) від швидкості перемішування ($T = 296 \text{ K}$) (а, в) та температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) (б, г) в розчинах системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{HCl}$ при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HBr} : \text{HCl}$: 1 – 30 : 35 : 35; 2 – 12,5 : 40 : 47,5; 3 – 26,25 : 57,5 : 16,25.

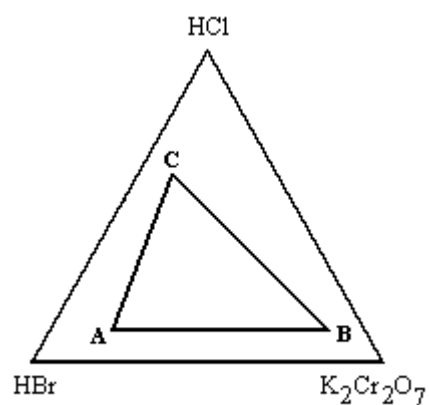
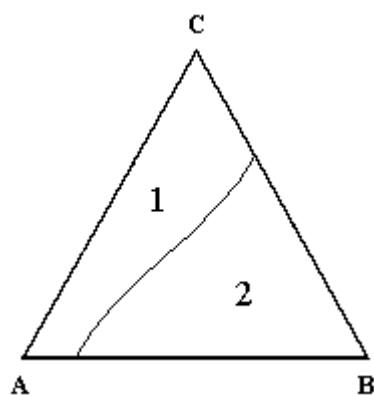
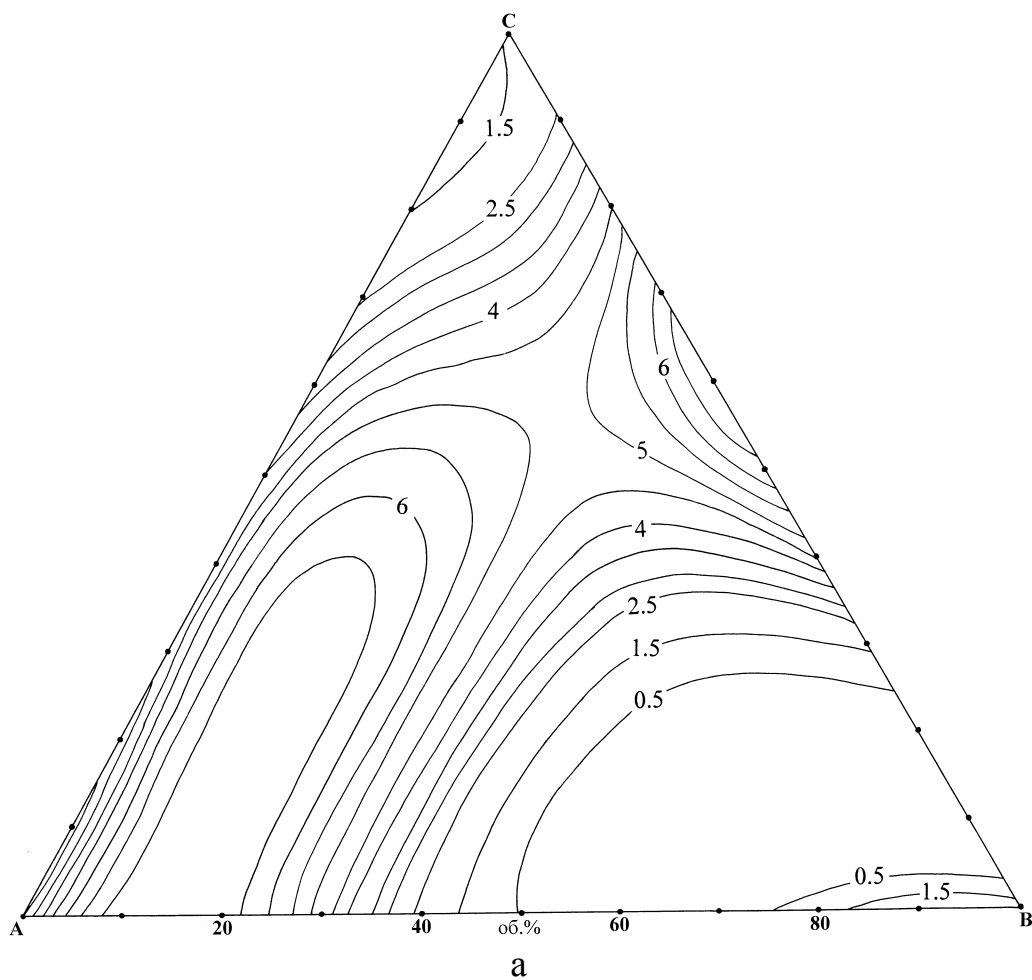
Для цих же розчинів була досліджена температурна залежність швидкості розчинення InAs в інтервалі 283 – 312 К (рис. 5.15, б) і розрахована уявна енергія активації процесу. Для розчину 1 E_a становить 25,6 кДж/моль, а для розчину 2 – 16,8 кДж/моль, що свідчить про лімітування процесу травлення стадією дифузії в цих розчинах. Для розчину 3 температурна залежність підтверджує змішану кінетику процесу травлення InAs, оскільки енергія активації дорівнює 31,2 кДж/моль. Деякі розходження між результатами для розчину 2, отримані при дослідженні швидкості розчинення від швидкості перемішування (змішана кінетика) та температурної залежності швидкості розчинення (дифузійне обмеження), можуть бути пояснені тим, що або в змішаному механізмі розчинення переважають дифузійні процеси, або при підвищенні температури поверхня InAs частково пасивується, що приводить до незалежності швидкості розчинення від температури.

Проведеними дослідженнями встановлено, що розчини системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – HCl можуть бути поліруючими травильними композиціями для обробки InAs.

5.4.2. Хімічна взаємодія InSb з розчинами системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – HCl

Діаграма “склад травника – швидкість травлення” InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – HCl приведена на рис. 5.16, а, а вибір інтервалу досліджуваних складів – на рис. 5.16, в. Видно, що при додаванні HBr до розчинів, збагачених $K_2Cr_2O_7$ та HCl, швидкість розчинення InSb зростає. В розчинах, які містять значну кількість HBr та невелику кількість $K_2Cr_2O_7$, а також в розчинах, в яких вміст $K_2Cr_2O_7$ та HCl співмірний (середина сторони СВ), спостерігається максимум швидкості розчинення InSb (5 – 6 мкм/хв). Мініміальні швидкості травлення відповідають композиціям, які максимально збагачені HCl і $K_2Cr_2O_7$ – кути С та В (0,5 – 1,5 мкм/хв) [148].

Використання хлоридної кислоти як розчинника приводить до розширення поліруючої області (1) для InSb в дихроматних бромвиділяючих системах (рис.



б

в

Рис. 5.16. Концентраційна залежність швидкості травлення InSb (а) (мкм/хв, $T = 295\text{ K}$, $\gamma = 86\text{ хв}^{-1}$) та область поліруючих (1) і неpolіруючих (2) розчинів (б) в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - HBr - HCl при об'ємному співвідношенні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: HBr : HCl в вершинах А, В, С: А – 20:70:10; В – 80:10:10; С – 10:30:60 (в).

5.16, б), яка у випадку системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ обмежена концентраціями 10 – 40 об.% $K_2Cr_2O_7$, 10 – 70 об.% HBr , 60 – 10 об.% HCl . Розчини цієї області характеризуються підвищеною концентрацією HBr та HCl , а швидкість полірування змінюється в межах від 1, до 6,5 мкм/хв. Область 2 – неполіруючі розчини системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ по відношенню до $InSb$.

Отримані нами експериментальні дані дозволили зробити висновок, що область поліруючих розчинів для $InSb$ характеризується дифузійним контролем процесу хімічного травлення (висока поліруюча здатність травників в цій області, наявність залежності швидкості хімічного травлення від швидкості перемішування). Так, на рис. 5.15, в представлено залежності швидкості травлення $InSb$ від швидкості обертання диску для розчинів складу: 30 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 35 об.% HBr + 35 об.% HCl (розчин 1), 12,5 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 40 об.% HBr + 47,5 об.% HCl (розчин 2) та 26,25 об.% $K_2Cr_2O_7$ + 57,5 об.% HBr + 16,25 об.% HCl (розчин 3). Видно, що залежності, які відповідають цим розчинам, можна екстраполювати в початок координат. Ці результати були підтверджені при вивченні температурної залежності швидкості розчинення $InSb$ в тих же розчинах, в яких проводилося дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (рис.5.15, г). За величиною кута нахилу прямих $\ln v = f(1/T)$ була розрахована уявна енергія активації, яка для всіх травильних композицій не перевищує 30 кДж/моль: для розчинів 1, 2 та 3 вона становить відповідно 14,5 кДж/моль, 19,7 кДж/моль та 17,3 кДж/моль, тобто процес розчинення $InSb$ в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ проходить за дифузійним механізмом.

Таким чином, застосування HCl як розчинника сприяє покращенню стану поверхні напівпровідникових сполук, особливо $InSb$, оскільки область поліруючих розчинів для цього напівпровідника в системі $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ значно ширша в порівнянні з іншими системами. Поверхні однакових швидкостей травлення $InAs$ та $InSb$ характеризуються відносно невисокими швидкостями, а процес розчинення лімітується переважно стадією дифузії. Це створює сприятливі умови для розробки поліруючих композицій на основі вказаних розчинів [149].

Висновки до розділу 5

Встановлено характер хімічної взаємодії InAs та InSb з розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, де розчинником є ацетатна, оксалатна та хлоридна кислоти, а також трилон Б. За допомогою методу математичного планування експерименту на сімплексах побудовано концентраційні залежності швидкості травлення InAs та InSb, досліджено кінетичні закономірності процесу розчинення та розмежовано області поліруючих і неpolіруючих розчинів в кожній з досліджених систем.

Дихроматні системи характеризуються низькою швидкістю розчинення як InAs, так і InSb, яка знаходиться в інтервалі від 0,1 до 8,5 мкм/хв. Максимальні швидкості травлення для InAs, як правило, відповідають розчинам центральної частини концентраційного трикутника, а для InSb – розчинам, збагаченим HBr (всі системи) та $K_2Cr_2O_7$ (системи з оксалатною та ацетатною кислотами).

Процес розчинення InAs та InSb в досліджених системах, в основному, лімітується стадією дифузії. Присутність $K_2Cr_2O_7$ в травільних композиціях спричинює неpolіруючу дію більшості досліджуваних розчинів у випадку InSb, але введення HCl покращує стан поверхні, і область поліруючих розчинів в системі $K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$ досягає 30 % від всього дослідженого інтервалу композицій. Щодо InAs, то більшість розчинів вказаних систем формують дзеркальну, поліровану поверхню, причому область поліруючих розчинів на діаграмі Гіббса збільшується при послідовній заміні розчинників в ряду “ацетатна кислота – трилон Б – хлоридна кислота – оксалатна кислота”.

РОЗДІЛ 6

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

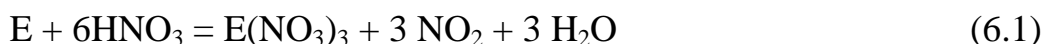
6.1. Особливості розчинення напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ в бромвиділяючих розчинах систем HBr – окисник - розчинник

Одержані експериментальні дані по кінетиці розчинення $InAs$, $InSb$ та $GaAs$ в бромвиділяючих розчинах систем HBr – окисник – розчинник дозволяють проаналізувати деякі загальні питання хімічної взаємодії напівпровідників з активним рідким середовищем. Характер, механізм і швидкість розчинення сполук визначається як хімічною активністю напівпровідників і складових його елементів, хімічними властивостями продуктів, що утворюються при окисненні цих речовин, так і окисно-розчинними властивостями рідкого середовища.

По мірі переміщення зверху вниз по групі Періодичної системи в сполуках типу A^3B^5 зменшується енергія зв'язку в ряду $GaAs > InAs > InSb$ (вона становить 74,1 кДж/моль, 57,7 кДж/моль та 30,5 кДж/моль відповідно), причому в цьому напрямку зростає і металічна складова в йонно-ковалентному зв'язку напівпровідників. Це веде до послаблення міцності зв'язку і, відповідно, збільшення швидкості травлення $InAs$ в порівнянні з $GaAs$, але зменшення відносно $InSb$. При взаємодії сполук A^3B^5 з розчинами окисників перш за все до уваги необхідно приймати природу та хімічні властивості окремих елементів, що входять до складу сполуки, фізико-хімічні властивості поверхні сполук [150]. Оскільки компоненти A та B є представниками різних груп, вони неоднаково піддаються дії окисників, що обумовлено характером їх окисно-відновних властивостей. Компонент, що володіє меншим значенням окисно-відновного потенціалу, буде окиснюватись в першу чергу, а для збереження електронейтральності одночасно з ним в розчин переходить інший компонент. Оскільки стандартні електродні потенціали елементів IIIA групи Ga та In ($Me^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Me$) мають від'ємні значення (-0,52 В та -0,34 В відповідно) і менші за

значення потенціалів елементів VA групи (As та Sb), які є позитивними (0,30 В та 0,24 В відповідно), то першими окиснюватимуться саме Ga або In.

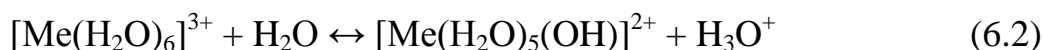
Галій та індій характеризуються середньою хімічною активністю і є стійкими відносно води та повітря [151]. За звичайних умов HNO_3 майже не діє на галій, внаслідок утворення на його поверхні пасивуючої оксидної плівки, але при нагріванні і галій, і індій утворюють солі тривалентних елементів $\text{E}(\text{NO}_3)_3$,



Хлоридна кислота легко розчиняє Ga та In з утворенням ECl_3 .

При збільшенні йонних радіусів елементів у ряду оксидів $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ основні властивості посилюються, а кислотні послаблюються. Так, Ga_2O_3 (білий) є типовим амфотерним оксидом, а In_2O_3 (жовтий) – амфотерним оксидом, в якого основні властивості виражені сильніше, ніж кислотні, тому індій оксид в кислотах розчиняється краще, ніж галій оксид.

Більшість солей Ga та In добре розчинні у воді (так, розчинність InBr_3 становить 530 г в 100 г води). Іони $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ безбарвні і у розчинах добре гідролізують:



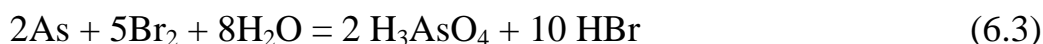
крім того гідролізу краще піддаються солі Ga^{3+} ($K_{\text{Ga}^{3+}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, а $K_{\text{In}^{3+}} = 2 \cdot 10^{-4}$) [152].

З галогенами галій реагує безпосередньо за звичайних умов, індій при деякому нагріванні, внаслідок чого утворюються галогеніди E_2Hal_6 . За характером галогеніди галію більше нагадують сполуки неметалів, а індію – типові солі, але для них характерні реакції приєднання ($[\text{MeHal}_6]^{3-}$ та $[\text{MeHal}_4]^-$). Галогеніди Ga та In добре розчиняються у воді та органічних розчинниках з утворенням досить стійких комплексів. Так, наприклад, $K_n(\text{GaEdta}^-) = 5,3 \cdot 10^{-21}$, $K_n(\text{InEdta}^-) = 1,12 \cdot 10^{-25}$, $K_n(\text{In}(\text{Glyk})_4^-) = 1,12 \cdot 10^{-8}$, $K_n(\text{In}(\text{Ac})_4^-) = 8,3 \cdot 10^{-10}$ [152].

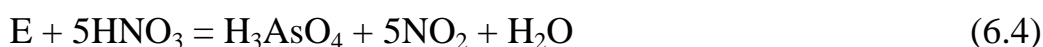
Зростання радіуса атома Стибію порівняно з Арсеном та зменшення електронегативності веде до підвищення металічних ознак простих речовин, посилення основних ознак бінарних сполук. Так, при кімнатній температурі в сухій атмосфері Sb практично не окиснюється, тоді як As дуже швидко тьмяніє з

утворенням оксиду (As_2O_3), який не пасивує поверхню арсену. У воді та органічних розчинниках прості речовини не розчиняються.

Оскільки елементи підгрупи арсену характеризуються позитивними значеннями стандартних електродних потенціалів, то вони не здатні окиснюватись іонами H^+ у розбавлених розчинах кислот. Проте їх можна перевести в розчин дією окисників:



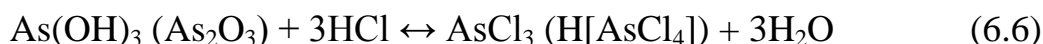
Концентрованою нітратною кислотою прості речовини окиснюються до кислот – арсенової та стибієвої ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):



Розбавлений розчин HNO_3 окиснює стибій до Sb_2O_3 [153]:



Оксиди As (III) та Sb (III) є амфотерними, але якщо As_2O_3 (добре розчинний у воді) зі значним переважанням кислотних властивостей, то Sb_2O_3 (практично не розчинний у воді, але добре в органічних кислотах) є оксидом з переважанням основних властивостей. Арсениста кислота ($K_i = 6 \cdot 10^{-10}$), як і її ангідрид, має переважно кислотні властивості, але водночас виявляє дуже слабкі ознаки амфотерності і у разі взаємодії з сильними кислотами, утворюються сполуки As^{3+} :



При розведенні розчину хлорангідрид гідролізує з утворенням відповідних кислот.

Під час взаємодії з концентрованими розчинами сильних кислот Sb_2O_3 утворює солі $[\text{SbCl}_3, \text{Sb}(\text{NO}_3)_3]$, але оскільки $\text{Sb}(\text{OH})_3$ є слабкою основою, то солі стибію (III) при розведенні розчинів зазнають гідролізу з утворенням оксосолей, наприклад, стибіл хлориду [151]:



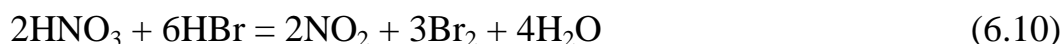
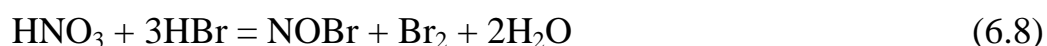
Додаванням сильних кислот можна значно послабити гідроліз.

Оксиди E_2O_3 взаємодіють з галогенідними кислотами, а стибій та арсен добре окиснюються галогенами, з утворенням $\text{E}\Gamma_3$, сполук, які також здатні легко гідролізувати.

Напівпровідникові матеріали використовуються в основному легованими тими чи іншими домішками, що може вносити значні корективи в процес хімічної обробки однієї і тієї ж сполуки при легуванні різними домішками. Так, швидкість розчинення легованого оловом InAs в розчинах досліджених систем, як правило, менша (~1,5 рази), ніж швидкість розчинення нелегованого InAs, а величина області поліруючих травників зменшується також майже вдвічі. Причиною такого впливу можуть бути хімічні сполуки, що утворюються при взаємодії травильної композиції з легуючими домішками, які можуть сповільнювати процес хімічного розчинення основної речовини (тобто виступати інгібіторами).

Процес хімічного розчинення напівпровідників визначається також властивостями травильної суміші, компоненти якої взаємодіють між собою. Композиції, які використовувались нами для розчинення напівпровідників, засновані на бромідній кислоті, водний розчин якої є сильним електролітом. Крім того, наявність галогена в найнижчому ступені окиснення обумовлює досить сильні відновні властивості цієї кислоти. Вільний бром, який утворюється при окисненні HBr, обмежено розчиняється у воді, проте краще у багатьох органічних розчинниках. Виступаючи окисником, Br₂ здатний взаємодіяти з металами та неметалами з утворенням бромідів, більшість з яких добре розчиняються у воді. В досліджуваних нами травильних сумішах окисниками виступали HNO₃, H₂O₂ та K₂Cr₂O₇.

Так, компоненти системи HNO₃ – HBr взаємодіють між собою з утворенням бромистого нітрозилу та броду [93]:



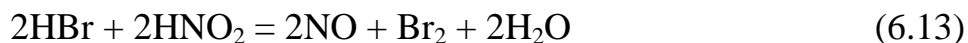
В залежності від співвідношення [HNO₃]/[HBr] в конкретному розчині бром, що виділяється, може розчинятися в надлишку HBr, утворюючи композиції, подібні за складом і властивостями до розчинів Br₂ в HBr. При співвідношенні [HNO₃]/[HBr] < 0,9 бром може видалятися із розчину [154]. Чим більше елементарного броду утворюється в розчині, тим швидше протікає подальше

виділення бромиду та встановлюється рівновага, що вказує на ланцюговий механізм взаємодії. При співвідношенні $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] > 0,8$ збільшення концентрації бромиду в розчині припиняється, і встановлення рівноваги при кімнатній температурі досягається вже через 5 – 10 хв після появи перших порцій Br_2 в розчині [119]. Якщо співвідношення $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] < 0,1$, то рівновага встановлюється не раніше, ніж через 60 хв (це залежить від температури розчину, його освітлення та деяких інших факторів). При надлишку HBr бром зв'язується в розчині практично повністю, утворюючи більш складні іони бромиду:



Константи швидкості реакцій (6.11) та (6.12) складають відповідно 0,051 і 0,0246 [35]. Тому кінетика і механізм розчинення InAs , InSb та GaAs в розчинах збагачених відповідно HBr або HNO_3 істотно відрізняються.

При додаванні до HNO_3 невеликих кількостей HBr швидкість розчинення досліджуваних сполук зменшується (у випадку GaAs спочатку дещо підвищується, а потім, пройшовши через максимум, також зменшується). Як і у випадку CdTe [154], таку поведінку можна пояснити тим, що розчинення InAs , InSb та GaAs в HNO_3 протікає за електрохімічним механізмом, тобто при одночасному перебігу реакцій катодного відновлення HNO_3 і анодного розчинення напівпровідникових сполук. Швидкість такого процесу, як правило, лімітується катодною реакцією, яка в свою чергу носить автокаталітичний характер (каталізатором є нітритна кислота). Бромідна кислота в кислому середовищі взаємодіє з нітритною:



Це приводить до різкого зменшення концентрації каталізатора і сповільнення процесу в цілому [93]. В залежності від співвідношення $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]$ в розчині вплив цієї взаємодії на швидкість процесу розчинення буде різним, і при розчиненні сполук в розчинах систем $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{розчинник}$ він є найбільш помітним при співвідношенні $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] \approx 1$. При менших і більших значеннях цього співвідношення на хід процесу розчинення сильно

впливає взаємодія між компонентами згідно реакцій (6.8-6.10). Така взаємодія приводить до того, що в області розчинів, збагачених HBr, спостерігаються найбільші швидкості розчинення InAs, InSb та GaAs, оскільки саме тут виділяється найбільша кількість елементарного Br₂, і фактично процес розчинення сполук проходить вже в розчинах системи Br₂ – HBr.

Травлення напівпровідникових сполук типу A^{III}B^V в розчинах систем HNO₃–HBr–органічний розчинник в залежності від співвідношення [HNO₃]/[HBr] може лімітуватися або кінетичними, або дифузійними обмеженнями, або протікати за змішаним механізмом. В розчинах, що збагачені на HNO₃, процес розчинення визначається кінетичними стадіями, а при переході до розчинів з високою концентрацією HBr та органічного розчинника, процес травлення поступово переходить в дифузійну область. Із підвищенням вмісту HBr швидкість розчинення зростає (85-290 мкм/хв) і поверхня стає полірованою. Збільшення концентрації HNO₃ зменшує швидкість травлення (1-130 мкм/хв) і погіршує стан поверхні. Можливо, це пов'язано з тим, що в сильно кислих розчинах пригнічується утворення комплексних сполук (похідних органічної речовини) і розчинення оксидів, які утворюються. Швидкість розчинення зразків має мінімальні значення в сумішах, збагачених на органічну сполуку, причому ці розчини, як правило, формують поверхню типу "лимонная корка". Вивчаючи вплив розчинника на характер травлення, можна відмітити, що при поступовій заміні ДМФА ($\eta=0,80$ спз) на лактатну кислоту ($K_t=1,4\cdot 10^{-4}$, $\eta=3,72$ спз) та ЕГ ($\eta=19,9$ спз) [152] область поліруючих розчинів в досліджених системах розширюється, досягаючи у випадку лактатної кислоти 45 %, а у випадку ЕГ – 60 % від всього інтервалу досліджених розчинів, а якість полірованої поверхні покращується.

Крім нітратної кислоти окисником можуть виступати і інші речовини. Така слабка кислота, як гідроген пероксид є сильним окисником, а окисно-відновний потенціал процесу відновлення H₂O₂ становить 1,78 В [152]:



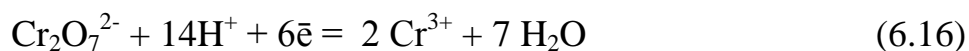
Крім того, H_2O_2 – добрий іонізуючий розчинник. У водних розчинах вихідні компоненти взаємодіють між собою з виділенням вільного бром, утворюючи так звані бромвиділяючі розчини:



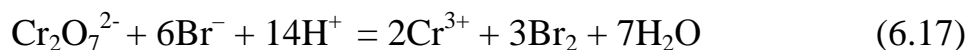
В залежності від величини співвідношення $[\text{HBr}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ у конкретному розчині бром, що виділився, може або розчинятися в надлишку HBr , утворюючи травильні композиції, що подібні за складом та властивостями до розчинів Br_2 - HBr , або співіснувати у вільному стані з надлишком гідроген пероксиду. Хімічна взаємодія за реакцією (6.15) між вихідними компонентами використовуваних в роботі концентрацій протікає практично повністю, якщо вміст дигідроген пероксиду в суміші становить 22,6 об.%. При менших концентраціях H_2O_2 у суміші, тобто при надлишку HBr , бром, що виділяється в процесі взаємодії, зв'язується з HBr в розчині практично повністю, оскільки мають місце реакції (6.11) та (6.12). Розчини систем H_2O_2 – HBr та H_2O_2 – HBr – органічна кислота з максимальною концентрацією HBr є поліруючими для InAs , InSb та GaAs , тоді як інші композиції формують блискучу, але нерівну поверхню. Швидкість полірування в розчинах вказаних систем, на відміну від розчинів з HNO_3 , значно менша і становить 0,2-18 мкм/хв, а розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів в розчинах пероксидних систем лімітується переважно дифузійними стадіями. Для InAs , GaAs та InSb область поліруючих розчинів на діаграмі Гіббса збільшується при послідовній заміні органічних розчинників в ряду “оксалатна – цитратна – лактатна кислота” (K_i становлять $5,6 \cdot 10^{-2}$, $5,2 \cdot 10^{-3}$ та $1,4 \cdot 10^{-4}$ відповідно [152]), причому додавання в'язкого компоненту (ЕГ) до органічної кислоти, наприклад, цитратної, приводить до зменшення поліруючої області в два рази та збільшення області неполіруючих розчинів.

Легування InAs оловом веде до зменшення концентраційної області поліруючих травників та зменшення швидкості травлення для розчинів систем HNO_3 – HBr – розчинник та H_2O_2 – HBr – органічна кислота.

Високою окиснювальною здатністю володіє також калій дихромат, оскільки стандартний окисно-відновний потенціал процесу

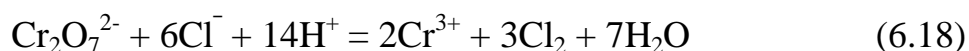


становить 1,33 В [152]. В композиції з бромідною кислотою можливе утворення Br_2 в результаті протікання наступної хімічної реакції:



Системи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник характеризуються низькою швидкістю розчинення як InAs , так і InSb (0,1 – 8,5 мкм/хв). Максимальні швидкості травлення для InAs , як правило, відповідають розчинам центральної частини дослідженого інтервалу концентраційного трикутника, а для InSb – розчинам, збагаченим HBr (всі системи) та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (системи з оксалатною та ацетатною кислотами). Процес розчинення InAs та InSb в досліджених системах в основному лімітується стадією дифузії.

Присутність $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в травильних композиціях спричинює неполіруючу дію більшості досліджуваних розчинів у випадку InSb , оскільки на поверхні зразків InSb , які оброблені в розчинах, збагачених на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, утворюється наліт. Можливо, це пов'язано з тим, що кислотність дихроматних розчинів менша від кислотності пероксидних і, особливо, розчинів з HNO_3 , а тому можливе накопичення важкорозчинного стибій оксиду та утворення стибіл хлориду згідно рівняння (6.7). Але деякі розчини з максимальним вмістом окремих органічних сполук (ЕДТА, оксалатної та ацетатної кислот) і мінеральних кислот (особливо, HCl) є поліруючими для InSb . Введення мінерального розчинника HCl покращує стан поверхні, і область поліруючих розчинів в системі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr} - \text{HCl}$ для InSb досягає 30 % від всього дослідженого інтервалу композицій. Можна припустити, що це є результатом утворення розчинних тетрахлоридостибатів. Крім того, хлоридна кислота може окиснюватись дихроматом до вільного хлору:



Отже, можна припустити наявність в окремих розчинах хлору, який може виконувати роль окисника, проте більш ймовірними видається утворення броду згідно протікання реакції (6.10). На поверхні можуть утворюватись також сполуки

Cr^{3+} , які при наступних технологічних обробках можуть дифундувати в об'єм напівпровідникових сполук.

Щодо InAs, то більшість розчинів вказаних систем формують дзеркальну, поліровану поверхню. Крім того, область поліруючих розчинів на діаграмі Гіббса збільшується при послідовній заміні органічних розчинників в ряду “ацетатна кислота – ЕДТА – оксалатна кислота” (K_i становлять $1,7 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-2}$ та $5,6 \cdot 10^{-2}$, а в'язкість – 1,208 спз, 1,136 спз та 1,044 спз відповідно) [152]. Як видно, зменшення в'язкості розчинника збільшує область поліруючих травників для систем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник, на відміну від систем на основі HNO_3 та H_2O_2 .

6.2. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного розчинення InAs, InSb та GaAs

Швидкість хімічної взаємодії сполук в залежності від температури визначається рівнянням Арреніуса:

$$k = C_E \cdot e^{-E/RT} \quad (6.19)$$

де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник, E – енергія активації процесу. Константа швидкості реакції дуже чутлива до зміни температури, а при сталому її значенні вона визначається енергією активації. Крім того, важливою умовою проходження хімічної реакції є розміри та форма частинок, а також орієнтація їх у момент зіткнення, що характеризує ентропійний фактор. Стандартна зміна ентропії реакції ΔS^0 пов'язана з C_E :

$$C_E = e^{\Delta S/RT} \quad (6.20)$$

Відомо, що збільшення ентальпії активації (для окремих стадій $\Delta H = E_a$) не завжди веде до очікуваного значного зменшення константи швидкості реакції, оскільки одночасно збільшується ентропія активації або передекспоненційний множник C_E , який частково або повністю компенсує зміну E/RT .

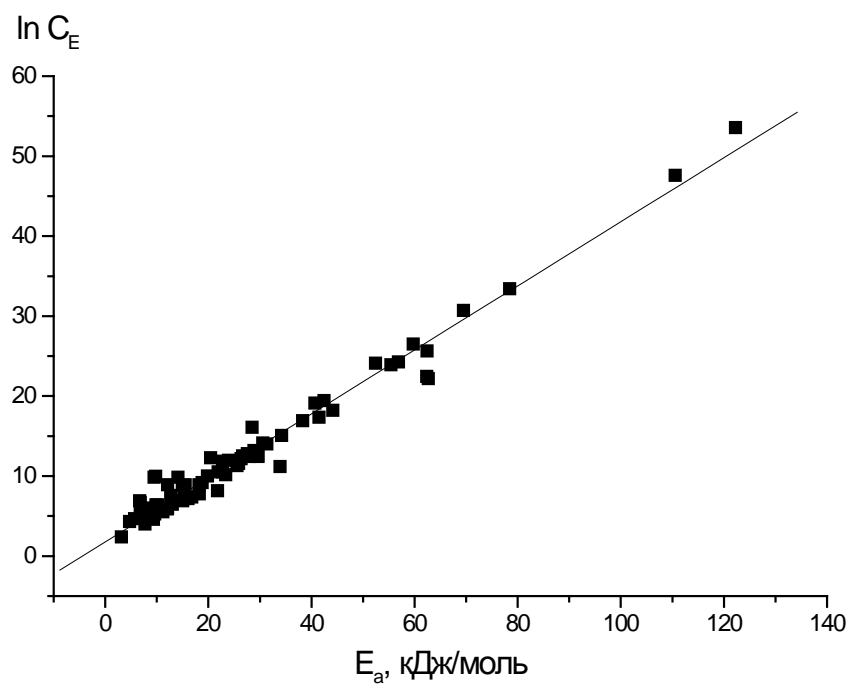
Передекспоненційний множник змінюється в широких межах як для реакцій в газовій фазі, так і в розчині. Кореляційні рівняння можуть бути використані в тому випадку, якщо існує функціональна залежність між C_E та E . Взаємозв'язок між $\ln C_E$ та E відмічали починаючи з 1926 року для багатьох класів активаційних процесів, зокрема, в гетерогенному каталізі, кінетиці реакцій комплексних іонів перехідних елементів, десорбції газів з поверхні твердих тіл та при каталітичному розщепленні вторинних спиртів [155]. Такий взаємозв'язок виражається рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b, \quad (6.21)$$

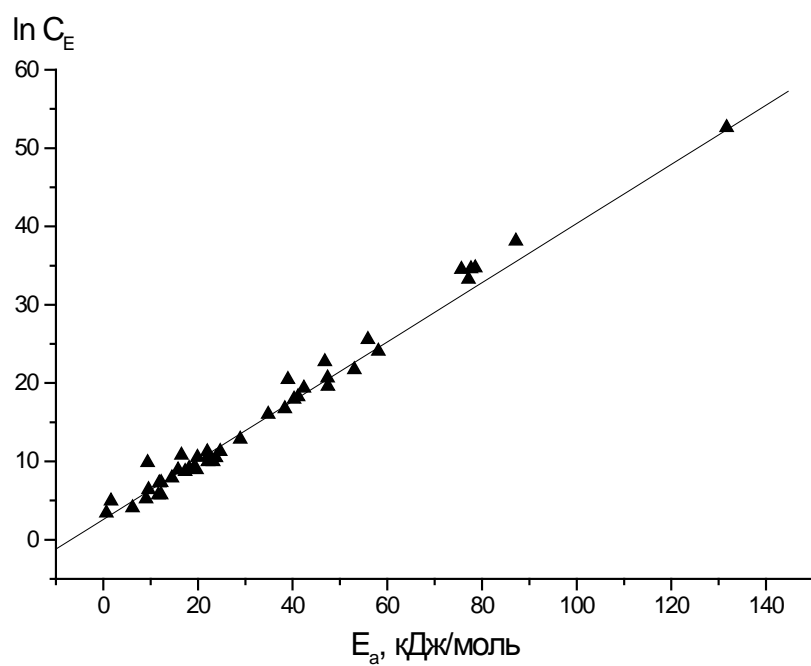
де a та b – постійні. Він відомий під назвою **компенсаційної залежності**, оскільки зменшення множника в рівнянні (6.19), що містить E , при збільшенні швидкості взаємодії компенсується в тій чи іншій мірі збільшенням ентропійного члена C_E .

Для перевірки існування **компенсаційної залежності** в кінетиці хімічного травлення нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb та GaAs нами були досліджені температурні залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідникових матеріалів в розчинах систем HNO_3 –HBr–розчинник, H_2O_2 –HBr–розчинник та HBr– $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –розчинник. Як розчинник використовували ацетатну, оксалатну, цитратну, лактатну та хлоридну кислоти, трилон Б, диметилформамід і етиленгліколь. Уявна енергія активації та передекспоненційний множник, розраховані з використанням графічної залежності $\ln v - f(1/T)$, змінювалися в досить широких межах (інтервал зміни E перевищував 100 кДж/моль, а $\ln C_E$ змінювався від 3,25 до 52,62).

При побудові графічної залежності $\ln C_E - f(E)$ встановлено, що всі отримані значення описуються прямими лініями (рис. 6.1–6.3). У випадку InAs було проведено 72 визначення уявної енергії активації та передекспоненційного множника (рис. 6.1, а). В результаті лінійної апроксимації залежності



а



б

Рис. 6.1. Залежність передекспоненційного множника C_E від уявної енергії активації E_a процесу розчинення нелегованого та легованого станумом InAs (а) та InSb (б)

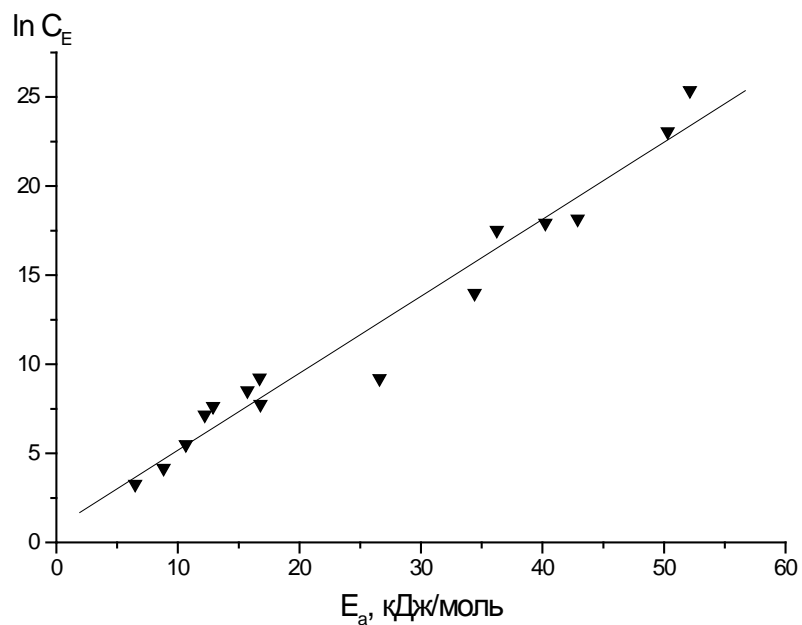


Рис. 6.2. Залежність передекспоненційного множника C_E від уявної енергії активації E_a процесу розчинення GaAs

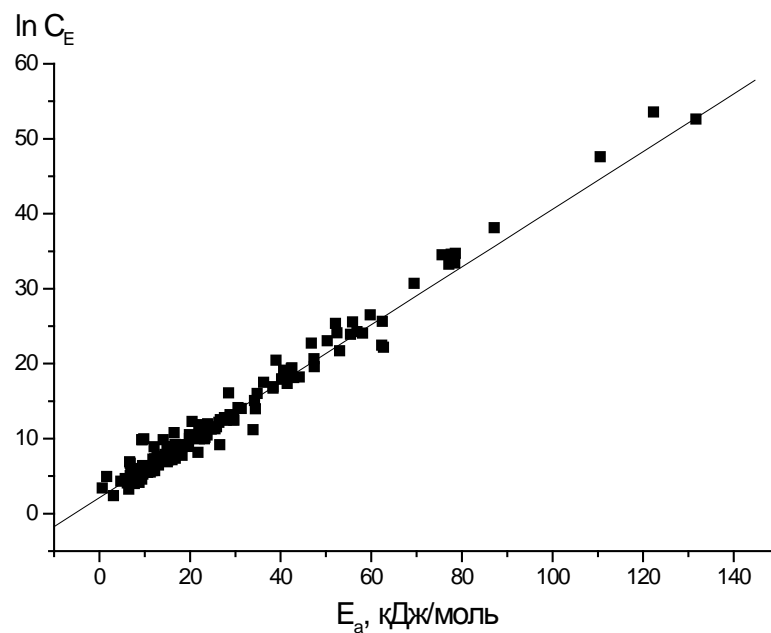


Рис. 6.3. Залежність передекспоненційного множника C_E від уявної енергії активації E_a процесу розчинення нелегованого та легованого InAs, InSb та GaAs

передекспоненційного множника від уявної енергії активації встановлено, що вона описується наступним рівнянням:

$$\ln C_E = (2,108 + 0,328) + (0,396 + 0,009) E_a \quad (6.22)$$

У випадку а InSb проведено 43 вимірювань (рис. 6.1, б), апроксимоване рівняння прямої лінії має вигляд:

$$\ln C_E = (2,549 + 0,364) + (0,394 + 0,008) E_a \quad (6.23)$$

Для GaAs проведено 16 вимірювань (рис. 6.2), а залежність описується рівнянням:

$$\ln C_E = (1,694 + 0,709) + (0,417 + 0,025) E_a \quad (6.24)$$

Видно, що із збільшенням числа експериментальних точок збільшується точність лінійних апроксимацій.

Аналізуючи отримані залежності для InAs, InSb та GaAs можна помітити, що рівняння прямих майже аналогічні, тобто в принципі повинна існувати єдина лінійна залежність для всіх досліджуваних напівпровідникових сполук. Тому на рис. 6.3 нанесені всі отримані експериментальні результати для вказаних напівпровідників. В результаті лінійної апроксимації залежності передекспоненційного множника від уявної енергії активації встановлено, що вона описується наступним рівнянням:

$$\ln C_E = (2,20 + 0,23) + (0,397 + 0,006) E_a, \quad (6.25)$$

тобто можна сказати, що при хімічному травленні InAs, InSb та GaAs, як і у випадку всіх інших активаційних процесів, спостерігається **компенсаційна залежність**. Очевидно, що така залежність буде мати місце і при хімічному травленні напівпровідникових сполук інших класів, зокрема напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$. Таке дослідження має велике значення, оскільки стосується фундаментальних механізмів взаємодії “рідина – тверде тіло” в гетерогенних процесах.

6.3. Оптимізація складів бромвиділяючих травильних композицій для обробки поверхні нелегованого та легованого InAs, InSb та GaAs

Вибір оптимальних складів поліруючих травильних композицій для хімічного травлення напівпровідникових матеріалів доцільно проводити на основі побудови відповідних діаграм Гіббса (поверхонь однакових швидкостей травлення), за допомогою яких можна встановити інтервал швидкостей травлення в залежності від складу поліруючої травильної композиції і розмежувати області поліруючих та неполіруючих розчинів.

Дія травильної композиції з тієї чи іншої області діаграми Гіббса визначається співвідношенням компонентів розчину - окисника та розчинника, що зумовлює механізм фізико-хімічної взаємодії як компонентів травильної композиції між собою, так і поверхні напівпровідника з травником. Для хіміко-динамічного полірування поверхні напівпровідників співвідношення між вмістом окисника та розчинника в травильному розчині повинно вибиратися таким чином, щоб процес хімічного травлення проходив із переважанням дифузійних процесів (дифузійний або змішаний механізм розчинення). В цьому випадку забезпечуються умови хімічного полірування поверхні напівпровідника.

Одержані при вивченні діаграм Гіббса експериментальні дані дали можливість оптимізувати склад травильних композицій для InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs в травильних композиціях систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник, а виходячи з результатів дослідження залежності кінетики розчинення напівпровідникових сполук від температури, швидкості обтікання пластини травником (швидкості обертання диску), розроблені оптимальні режими обробки поверхні цих сполук. При аналізі діаграм Гіббса досліджених систем спостерігається взаємозв'язок між величиною області поліруючих травильних композицій, швидкістю травлення та складом цих композицій, причому істотним є вплив природи розчинника.

При вивченні бромвиділяючих травильних композицій на основі систем $\text{HNO}_3 - \text{HBr}$ – розчинник (ДМФА, ЕГ, лактатна кислота) для обробки InAs,

InAs(Sn), InSb та GaAs було встановлено, що у всіх досліджених системах існують великі області поліруючих розчинів, в яких в залежності від співвідношення вихідних компонентів швидкість травлення змінюється в широких межах (від 1 до 510 мкм/хв). Склади поліруючих травильних композицій та режими хіміко-динамічного полірування InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs у вказаних розчинах приведено у табл. 6.3.

Таблиця 6.1

Склади поліруючих травильних композицій та режими ХДП InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs в розчинах систем HNO₃– HBr – розчинник

Система розчинів	Склади травників, об.%	T, К	γ , хв ⁻¹	Швидкість ХДП, мкм/хв
InAs				
HNO ₃ -HBr-ДМФА	(10-30):(90-70):(15-0) (20-55):(40-10):(60-40)	297	86	130-290 5-10
HNO ₃ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-45):(90-25):(60-0)	295	86	20-320
HNO ₃ -HBr-ЕГ	(10-60):(90-20):(55-0)	296	86	1-510
InAs(Sn)				
HNO ₃ -HBr-ДМФА	(10-45):(90-60):(20-0) (20-70):(40-10):(60-20)	297	86	20-150 3-10
HNO ₃ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-40):(90-50):(60-0)	295	86	10-270
HNO ₃ -HBr-ЕГ	(10-40):(90-50):(40-0)	296	86	1-230
InSb				
HNO ₃ -HBr-ДМФА	(10-40):(90-70):(20-0)	297	86	30-290
HNO ₃ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-40):(90-50):(40-0)	295	86	30-340
HNO ₃ -HBr-ЕГ	(10-65):(90-20):(45-0)	296	86	1-470
GaAs				
HNO ₃ -HBr-ДМФА	(10-50):(90-50):(50-40)	297	86	2,5-290
HNO ₃ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-60):(90-20):(45-0)	295	86	1-310
HNO ₃ -HBr-ЕГ	(10-60):(90-40):(50-0)	296	86	10-390

У вивчених системах інтерес представляють розчини з максимальною швидкістю травлення або такі, в яких швидкості окиснення поверхневих атомів і переведення їх у розчин є співмірними. Найкращі поліровані поверхні досліджених сполук були отримані при використанні розчинів системи HNO₃ - HBr - ЕГ. В цій суміші існують розчини з великою швидкістю травлення (до 510

мкм/хв для InAs) та суміші, подібні до розчинів Br_2 в HBr , в яких швидкість травлення має значно менше значення ($\sim 210\text{-}300$ мкм/хв).

Для швидкого зменшення товщини пластин InAs та GaAs запропоновано використовувати травник із швидкістю розчинення $\sim 250\text{-}300$ мкм/хв та $200\text{-}250$ мкм/хв відповідно, що містить: 20-35 об. % HNO_3 , 65-80 об. % HBr та 20-10 об. % ЕГ. Для InAs(Sn) та InSb можна використовувати суміш, яка розчиняє зразки із швидкістю 100-200 мкм/хв та 300-450 мкм/хв відповідно і має склад: 10-15 об. % HNO_3 , 80-90 об. % HBr та 0-10 об. ЕГ.

Попередній аналіз складу поверхневих шарів InAs, досліджених методом вторинної мас-спектрметрії нейтральних частинок (Secondary Neutrals Mass Spectrometry – SNMS) після обробки його в травильних композиціях системи HNO_3 – HBr – ЕГ показав, що поверхня збагачується в основному оксидами арсену.

Особливий інтерес представляють розчини з низькою швидкістю травлення, оскільки їх можна використовувати для контрольованого зняття шару напівпровідникового матеріалу та фінішної обробки. Такими розчинами є травильні композиції на основі гідроген пероксиду та калій дихромату. На рис. 6.4 приведена профілограма поверхні InAs після механічного шліфування (а) та обробки в деяких розроблених бромвиділяючих травильних композиціях (б, в, г). Видно, що R_z мають малі значення у випадку розчинів на основі H_2O_2 та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Склади поліруючих травильних композицій та режими хіміко-динамічного полірування InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs в розчинах систем H_2O_2 – HBr – розчинник представлені в табл. 6.2.

Встановлено, що для досліджених сполук при використанні травильних розчинів систем H_2O_2 – HBr – органічна кислота (оксалатна, цитратна, лактатна) найкращими поліруючими властивостями володіють травильні композиції системи H_2O_2 – HBr – лактатна кислота.

З метою контрольованого зняття шару матеріалу легованого оловом InAs, InSb та GaAs зручно використовувати травильну композицію із швидкістю розчинення 5-13 мкм/хв, 10-13 мкм/хв та 8-13 мкм/хв відповідно і складом: 10-15

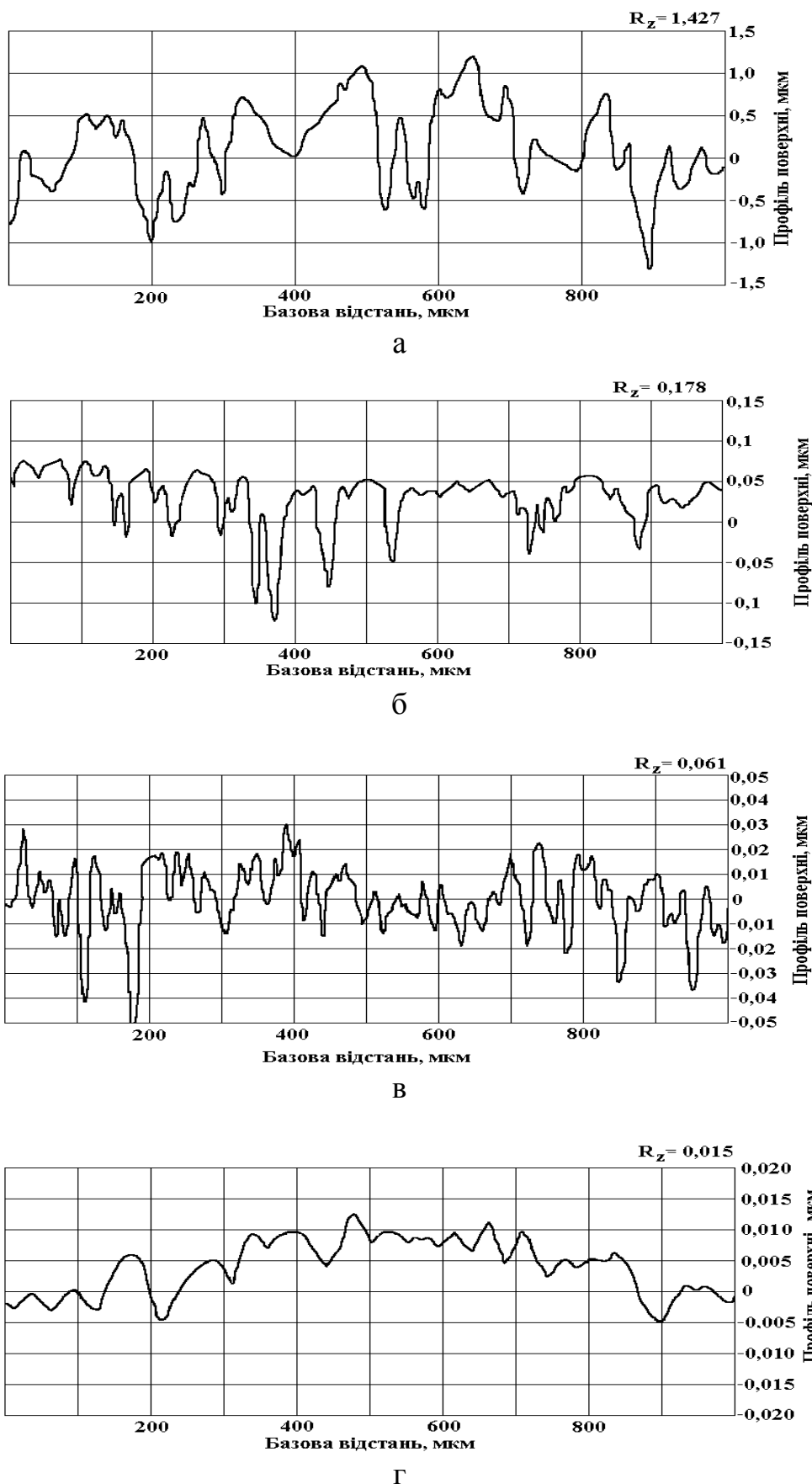


Рис. 6.4. Шорсткість поверхні InAs після механічного шліфування (а) та обробки в розчинах складу 20 об.% HNO_3 +20 об.% HBr +60 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (б), 12,5 об.% H_2O_2 +72,5 об.% HBr +15 об.% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (в), 27,5 об.% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +25 об.% HBr +47,5 об.% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (г).

Таблиця 6.2

**Склади поліруючих травильних композицій та режими ХДП InAs, InAs(Sn),
InSb та GaAs в розчинах систем H₂O₂ – HBr – розчинник**

Система розчинів	Склади травників, об. %	T, К	γ, хв ⁻¹	Швидкість ХДП, мкм/хв
InAs				
H ₂ O ₂ -HBr- C ₂ H ₂ O ₄	(10-20):(90-75):(20-0)	296	86	10-12
H ₂ O ₂ - HBr – C ₆ H ₈ O ₇	(10-30):(90-65):(30-0)	296	86	3-16
H ₂ O ₂ -HBr- C ₆ H ₈ O ₇ :ЕГ	(10-25):(90-70):(25-0)	295	86	4-16
H ₂ O ₂ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-50):(90-20):(60-0)	297	86	1-18
InAs(Sn)				
H ₂ O ₂ -HBr- C ₂ H ₂ O ₄	(10-15):(90-80):(15-0)	296	86	5-11
H ₂ O ₂ - HBr – C ₆ H ₈ O ₇	(10-25):(90-75):(25-0)	296	86	7-13
H ₂ O ₂ -HBr- C ₆ H ₈ O ₇ :ЕГ	(10-20):(90-80):(20-0)	295	86	4-11
H ₂ O ₂ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-30):(90-70):(25-0)	297	86	0.5-14
InSb				
H ₂ O ₂ -HBr- C ₂ H ₂ O ₄	(10-25):(90-80):(20-0)	296	86	7-16
H ₂ O ₂ - HBr – C ₆ H ₈ O ₇	(10-25):(90-70):(30-0)	296	86	8-14
H ₂ O ₂ -HBr- C ₆ H ₈ O ₇ :ЕГ	(10-15):(90-75):(25-0)	295	86	7-13
H ₂ O ₂ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-30):(90-70):(30-0)	297	86	2-12
GaAs				
H ₂ O ₂ -HBr- C ₂ H ₂ O ₄	(10-20):(90-75):(15-0)	296	86	4-10
H ₂ O ₂ - HBr – C ₆ H ₈ O ₇	(10-45):(90-50):(65-0)	296	86	0.1-8
H ₂ O ₂ -HBr- C ₆ H ₈ O ₇ :ЕГ	(10-20):(90-75):(25-0)	295	86	2-12
H ₂ O ₂ - HBr - C ₃ H ₆ O ₃	(10-65):(90-60):(35-0)	297	86	0.1-12

об. % H₂O₂, 70-90 об. % HBr та 0-10 об. % лактатної кислоти.

Для фінішної обробки індій арсеніду запропоновано травильні композиції із швидкістю розчинення 1-5,5 мкм/хв, які мають склад: 25-35 об. % H₂O₂, 45-65 об. % HBr та 15-30 об. % лактатної кислоти і 15-20 об. % H₂O₂, 35-40 об. % HBr та 35-50 об. % лактатної кислоти. Промивку оброблених поверхонь доцільно здійснювати водними розчинами NH₄OH.

Склади поліруючих травильних композицій та режими хіміко-динамічного полірування InAs та InSb в розчинах систем K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник (ЕДТА,

Таблиця 6.3

Склади поліруючих травильних композицій та режими ХДП InAs та InSb в розчинах систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник

Система розчинів	Склади травників, об. %	Т, К	γ , хв ⁻¹	Швидкість ХДП, мкм/хв
InAs				
$K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$	(20-80):(50-10):(10-50)	298	110	1-8.5
$K_2Cr_2O_7 - HBr - EDTA$	(10-80):(60-10):(10-60)	298	110	0.1-8
$K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$	(25-80):(65-10):(10-60)	295	86	1-5.5
$K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$	(10-75):(70-15):(10-60)	297	86	1-6
InSb				
$K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$	(11-13):(45-35):(45-48) (65-80):(25-10):(10-20)	298	110	4.5-5 1-5
$K_2Cr_2O_7 - HBr - EDTA$	(10-30):(50-10):(45-60) (65-80):(40-10):(10-25)	298	110	0.5-1.5 1.5-2.5
$K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$	(10-25):(20-10):(45-60) (65-80):(40-10):(10-25)	297	86	1-3 4-5.5
$K_2Cr_2O_7 - HBr - HCl$	(10-40):(70-10):(10-60)	295	86	1-6.5

ацетатна, оксалатна та хлоридна кислоти) представлені в табл. 6.3. Найкращими поліруючими властивостями для InAs володіють розчини з оксалатною та хлоридною кислотами. Розчини цих систем найбільш придатні для фінішного полірування підкладок InAs, оскільки вони характеризуються незначними швидкостями полірування. Для заключного етапу обробки шайб InAs запропоновано травильні композиції із швидкістю травлення 3,5-6 мкм/хв та 1-2 мкм/хв, які мають склад відповідно: 30-70 об. % $K_2Cr_2O_7$, 30-50 об. % HBr та 10-15 об. % HCl і 25-45 об. % $K_2Cr_2O_7$, 20-35 об. % HBr та 35-45 об. % оксалатної кислоти. Після такої обробки зразки необхідно промивати великою кількістю дейонізованої води.

Розчини, які використовують для полірування, готують безпосередньо перед обробкою напівпровідникового матеріалу і витримують протягом 20-40 хв. До певної кількості окисника доливають порцію розчинника, після чого додають бромідну кислоту. Під час приготування сумішей на основі нітратної кислоти та

пероксиду з максимальним вмістом HBr , можливе інтенсивне виділення бромиду, тому бажано перед додаванням бромидної кислоти до суміші розчинника з окисником охолодити як саму HBr , так і приготовану суміш.

Хімічне полірування проводять при кімнатній температурі на установці для ХДП при $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ (110 хв^{-1} у випадку з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Процес травлення закінчують вилученням пластин із травильного розчину з наступним промиванням великою кількістю дистильованої води, а залишки травника остаточно відмивають водним розчином аміаку та дистильованою водою. Після промивки зразки висушують потоком сухого теплого повітря.

Недотримання технологічних режимів обробки знижує якість полірування. Необхідно відмітити, що важливе значення має технологія приготування травильної композиції, причому основну роль відіграє порядок змішування компонентів розчину, оскільки між ними протікає хімічна взаємодія, яка може привести до втрати травильною композицією своїх властивостей. Вищенаведені травильні композиції можуть бути застосовані для травлення легованих та нелегованих пластин InAs , InSb та GaAs різної структурної досконалості, будь-якої орієнтації та товщини і з різною концентрацією носіїв струму (при цьому можливі відхилення в швидкостях полірування досліджуваних напівпровідникових матеріалах від наведених в табл. 6.1 – 6.3).

Оптимізовані склади поліруючих травильних композицій використовуються в науково–дослідницькій практиці в ІФН НАН України.

Висновки до розділу 6

Охарактеризовано основні особливості розчинення InAs , $\text{InAs}(\text{Sn})$, InSb та GaAs в бромвиділяючих травильних розчинах систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник. Показано, що в усіх досліджених системах спостерігається значна різниця в швидкостях хімічного полірування та концентраційних межах поліруючих розчинів нелегованого та легованого InAs . Висловлено припущення,

що сповільнення швидкості розчинення легованого InAs обумовлено інгібуючою дією сполук Sn, що утворюються при взаємодії з травильною композицією.

На основі аналізу експериментальних результатів по температурній залежності швидкості травлення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs встановлено існування в кінетиці хімічного розчинення *компенсаційної ефекту*, тобто лінійної залежності логарифму передекспоненційного множника від уявної енергії активації. Очевидно, що така залежність повинна мати місце і при хімічному травленні напівпровідникових сполук інших класів.

Отримані в роботі експериментальні результати дали можливість вперше запропонувати розробити та оптимізувати цілу серію бромвиділяючих травильних композицій для різноманітних технологічних обробок InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено характер фізико-хімічної взаємодії InAs, InSb та GaAs з бромвиділяючими розчинами систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник, побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса) та визначено межі існування областей поліруючих та неpolіруючих розчинів.

2. Показано, що використання HNO_3 як окисника в складі бромвиділяючих розчинів сприяє формуванню травильних композицій з великою (300–510 мкм/хв) швидкістю розчинення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs, а заміна HNO_3 на H_2O_2 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приводить до різкого зменшення (0,5-19 та 0,1-6 мкм/хв відповідно) швидкості травлення вказаних напівпровідникових матеріалів.

3. Встановлено вплив різних органічних розчинників (етиленгліколь, диметилформамід, ЕДТА, ацетатна, оксалатна, лактатна та цитратна кислоти) та хлоридної кислоти на процес хімічного травлення InAs, InSb та GaAs і поліруючі властивості розчинів. Визначено, що у випадку систем $\text{HNO}_3 - \text{HBr}$ – розчинник найкращі поліровані поверхні отримуються при використанні етиленгліколю, у випадку систем $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$ – розчинник – при застосуванні лактатної кислоти, а в системах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HBr}$ – розчинник – при використанні оксалатної кислоти.

4. Показано, що легування оловом сильно впливає на швидкість та характер розчинення індій арсеніду, що може бути пояснено сповільнюючою дією сполук стануму, які утворюються в процесі хімічного травлення, на процес хімічного розчинення основного матеріалу. Вірогідно, що на характер травлення напівпровідникових сполук повинні впливати й інші домішки.

5. Для хімічної обробки легованого оловом InAs, InSb та GaAs вперше запропоновано використовувати новий клас травильних розчинів: бромвиділяючі травильні композиції, у яких бром виділяється в результаті взаємодії між компонентами композиції, а його вміст може до певної міри регулюватись введенням різноманітних розчинників.

6. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного травлення нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb та GaAs в розчинах систем $\text{HBr} - \text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – розчинник.

7. На основі кінетичних досліджень, результатів металографічного та профілометричного аналізів розроблено серію бромвиділяючих травильних композицій для різних технологічних обробок InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs (полірування, селективне травлення) та оптимізовано склади травників і технологічні режими проведення операцій хімічної обробки вказаних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Перевошиков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5-29.
2. Adachi S., Kawaguchi H. Chemical etching characteristics of (001) InP // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol.128, № 6. – P. 1342-1349.
3. Chin B.H., Lee K.L. Bromine/methanol polishing of (100) InP. Dependence on bromine concentration // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 2. – P. 663-666.
4. Bertrand P.A. XPS study of chemically etched GaAs and InP // J. Vac. Sci. and Technol. – 1981. – Vol. 18, № 1. – P. 28-33.
5. Tang X., Van Welzenis R.G., Van Setten F.M. Oxidation of the InSb surface at room temperature // Semicond. Sci. Technol. – 1986. – Vol. 1, № 6. – P. 355-365.
6. Aspnes D.E., Studna A.A. Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge, and some III-V compound semiconductors // Appl. Phys. Lett. – 1981. – Vol. 39, № 4. – P. 316-318.
7. Aspnes D.E., Studna A.A. Preparation of high-quality surfaces on semiconductors by selective chemical etching // J. Vac. Sci. and Technol. – 1982. – Vol. 20, № 3. – P. 488-489.
8. Klem J.F., Tsao J.Y., Reno J.L. et al. Thermal desorption of InSb surface oxides // J. Vac. Sci. and Technol. – 1991. – Vol. 9, № 6. – P. 2996-2998.
9. Contour J.P., Massies J., Saletes A. X-ray photoelectron spectroscopy study of gallium arsenide (001) and indium phosphide (001) cleaning procedures prior to molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24, №7. – P. 2563-2565.
10. Geist V., Ascheron C., Gottschalch V. Determination of the crystallographic polarity of {111} InP crystals by the Kossel technique and chemical etching // Cryst. Res. and Technol. – 1983. – Vol. 18, № 9. – P. 98-100.
11. Состав для полирования фосфида индия: Пат. Японии № 5715341, МКИ С 01 В 25/08 / Иилма С.

12. Способ предварительной обработки кристаллов полупроводников: Пат. Японии № 56210861 МКИ С 30 В 29/40 / Киси Ю., Окадзима Д., Фуджицу К.
13. Дворянкина П.Г., Дворянкин В.Ф., Черевацкий Н.Я. Влияние химической обработки и ионной бомбардировки на состав поверхности InP {100} // Поверхность: Физика, химия, механика. – 1989. – № 8. – С. 108-113.
14. Темерев С.В. Кинетика химического растворения антимонида и арсенида индия в системе бром – метанол - четыреххлористый углерод // Журн. физ. химии. – 1989. – Т. 63, № 8. – С. 2226-2228.
15. Method for preparing optically flat damage-free surfaces: Пат. 4323422 США / Calawa A.R., Gormley J.V., Manfra M.J. – № 143380; Заявл. 24.4.80.
16. Лукасевич Л.П., Мамаков К.А., Раков А.В., Шагидуллин Р.Р. Исследование продуктов реакции взаимодействия арсенида галлия с растворами брома в метиловом спирте // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. – 1973. – Т. 5, № 45 – С. 77-82.
17. Da Silva F.W.O., Raisin C., Silga M., Nouaura M. et al. Chemical preparation of GaSb (001) substrates prior to MBE // Semicond. Sci. Technol. – 1989. – Vol. 4, №7. – P. 565-569.
18. Contour J.P., Dupuy M., Royer M. Effect de l'érosion chimique et ionique sur des monocristaux (111) d'antimoniure d'indium: analyse par microscopie électronique et par spectroscopie de photoelectrons // J. microsc. et spectrosc. electron. – 1980. – Vol. 5, № 2. – P. 201-206.
19. Пинячева Т.М., Комиссарчик М.Ш., Орлов Ю.Ф. Химически активные компоненты бром–этанольного травителя полупроводниковых материалов // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58, № 11. – С. 2589-2592.
20. Franz G., Hoyer Ch., Sacher D. Wet chemical etching behavior of Ga(Al)As and In(Ga)P(As) layers // Jap. J. Appl. Phys. – 1991.–Pt.1.– Vol. 30, №11A. – P. 2693–2699.
21. Раствор для травления: Пат. 1270232 Япония. Заявл. 21.4.88; Оpubл. 27.10.89 // Кокай Токке кохо. Сер. 7(2). – 1989. – 248. – С. 147-150.

22. Данилов В.И., Сафонов А.А., Бенедиктов Ю.А. и др. Нарушенный слой в подложках CdSnAs_2 , InAs и GaSb , приготовленных для жидкофазной эпитаксии // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1980. – №. 4. – С. 48-50.
23. Ganeau C. Determination of the $[110]$ and $[\bar{1}\bar{1}0]$ directions on (001) GaSb and GaSb based wafers // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol.133, № 12. – P. 2658-2659.
24. Возмилова Л.Н., Бердиченко М.М. Локальное травление InP в анизотропных травителях // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21, № 8. – С. 1264-1267.
25. Возмилова Л.Н., Буц Э.В. Выявление границ в структурах InP // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1980. – №. 1. – С. 82-85.
26. Старовойтова В.В., Санников В.А. Изучение процесса травления антимида индия в системе диметилформамид – бром // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1980. – № 11(48). – С. 106-109.
27. Давыдов В.Н., Фефелова И.И., Лоскутава Е.А. Металлографическое исследование дефектов структуры полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1987. – Т. 23, № 9. – С. 1438-1441.
28. Clark D.T., Fok T., Roberts G.G., Sykis R.W. An investigation by electron spectroscopy for chemical analysis of chemical treatments of the (100) surface of n -type InP epitaxial layers for Langmuir film deposition // Thin Solid Films. – 1980. – Vol. 70, № 2 – P. 261-283.
29. Сава А.А., Томашик В.Н., Фомин А.В. и др. Химическое растворение теллурида кадмия в растворах системы $\text{Br}_2\text{-HBr}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1997-2001.
30. Григорьев Н.Н., Кравецкий М.Ю., Фомин А.В. О возможностях химической резки кристаллов // Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 2. – С. 136-140.

31. Григорьев Н.Н., Кравецкий М.Ю., Фомин А.В. Приближенная модель процесса химической резки тонких кристаллических пластин // Оптический журнал. – 1993. – № 8. – С. 71-72.
32. Tomashik Z.F., Danylenko S.G., Tomashik V.N., Kravetski M.Yu. Chemical dissolution of indium arsenide in the $\text{Br}_2\text{--HBr}$ solutions // Semiconductor Physics, Quantum electronics & Optoelectronics. – 1999.— Vol. 2, № 4. – P.73-75.
33. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. Растворение InSb в растворах системы $\text{Br}_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$ // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32, № 1.– С.23-25.
34. Notten P.H.L., Damen A.A.J.M. The electrochemistry of indium phosphide in bromine/hydrogen bromide solutions and its relevance to etching behavior // Appl. Surf. Sci. – 1987. – Vol. 28, № 4. – P. 331-344.
35. Notten P.H.L. The influence of native oxide layers of InP on the shape of etching profiles at resist edges // J. Electrochem. Soc.– 1991.–Vol. 138, № 1.- P. 243-249.
36. Ätzmittel mit polierenden Eigenschaften für $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ Halbleiteroberflächen: Пат. 237732 Німеччини, МКИ Н 01 L 21/306 / Böhme H., Lowe H. – № 2569884; Заявл. 23.11.83; Опубл. 23.07.86.
37. Способ химической обработки поверхности GaP–пластин: Пат. 238268 Німеччини, МКИ Н 01 L 21/306 / Böhme H., Lowe H. – № 2569892; Заявл. 23.11.83; Опубл. 13.08.86.
38. Segar P.R., Koval C.A., Koel B.F., Gebhard S.C. A comprehensive investigation of HCl- and $\text{Br}_2/\text{NH}_3(\text{aq})$ -etched $p\text{--InP}$ interfaces // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, №2. – P.544-552.
39. Clarke R.C., Robertson P.S., Vere A.W. A preliminary study of dislocations in indium and gallium phosphides // J. Mater. Sci. – 1973. – Vol. 8, №9. – P. 1349-1354.
40. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры металлов // М.: Металлургия. – 1974. – 528 с.
41. Warekois E.P., Metzger P.H. X-ray method for the differentiation of $\{111\}$ surfaces in $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ semiconducting compounds // J. Appl. Phys. – 1959. – Vol. 30, № 7. – P. 960-962.

42. Korwin-Pawlowski M.L., Heassell E.L. Characteristics of MOS capacitors formed on *p*-type InSb // Phys. Stat. Sol. – 1974. – Vol. 24, № 2. – P. 649-655.
43. Chu S.N.G., Jodlauk C.M., Ballman A.A. New dislocation etchant for InP // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, №2. – P. 352-354.
44. Любченко А.В., Сукач А.В., Олейник Г.С. и др. ИК фоточувствительные структуры на основе InAs и их обнаружительная способность при комнатной температуре // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1999. – Т. 34. – С.100-108.
45. Inamura E., Miyamoto Y. Wet chemical etching for ultrafine periodic structure: Rectangular InP corrugations of 70 nm pitch and 100 nm depth // MicroProcess'89: Proc. Int. Symp. Microprocess Conf. Koke. July 2–5, – Tokyo. – 1989. – P. 209-212.
46. Matsuoka T., Nagai H. Indium phosphide etchant for submicron patterns // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 12. – P. 2485-2491.
47. Tomashik Z.F., Danylenko S.G, Tomashik V.N. Dissolution of indium arsenide in the HNO₃–HBr–H₂O solutions // Proceeding of SPIE. – 1999. – Vol. 3890. – P. 478-485.
48. Da Silva F.W.O., Silga M., Raisin C., Lassabatere L. Study of GaSb (001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy // J. Vac. Sci. and Technol. – 1990. – Vol. 8, №1. – P. 75-78.
49. Silga M., Da Silva F.W.O., Raisin C., Lassabatere L. // Preparation chimique des substrats GaSb (100) en vue de l'épitaxie // Vide, couches minces. – 1988. – Vol. 43, № 241. – P. 163–164.
50. Surface treatment of indium phosphide utilizing chemical roughening of the surface: Пат. 5334284 США, МКИ 5 H OL 1 21/00 / Ngo C., Hughes Aircraft Co. – №134129; Заявл. 12.10.93; Опубл. 2.84.94; АКИ 156/656.
51. Saiton T., Mikami O. New chemical etchant for InP and GaInAsP // Electron Lett. – 1982. – Vol. 18, №10. – P. 408-409.

52. Knauer A., Zeimer U., Sprenger R. On the correlation of lattice defects to Huber pit morphologies on (001) surface of InP // Cryst. Res. and Technol. – 1989. – Vol. 24, № 12. – P. 1245-1252.
53. Peiner E., Schlachetzki A. Automatic counting of etch pits in InP // J. Electron. Mater. – 1992. – 21, №9. – P. 887-892.
54. Brown G.T., Cockayne B., Mac Ewan W.R. Etch features in Czochralski-grown single crystal indium phosphide // J. Mater. Sci. – 1980. – Vol. 15, № 10. – P. 2539-2549.
55. Hoflund G.B., Corallo C.F. A characterization study of the native oxide layer formed on chemically etched indium monophosphide (111) // SIA. Surf. Interface Anal. – 1986. – Vol. 9, № 1–6. – P. 319-323.
56. Akita K., Kusunoki T., Komiya S., Kotany T. Observation of etch pits produced in InP by new etchants // J. Cryst. Growth. – 1979. – Vol. 46, № 6. – P. 127–133.
57. Kohl P.A., Wolowodiak C., Ostermayer F.W. The photoelectrochemical oxidation of (100), (111) and $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ *n*-gallium arsenide // J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130, №. 11. – P. 2288-2293.
58. Wang Jing, Xia Ping. New dislocations etchants for indium phosphide // Bandaoti Xuebao. – 1985. – Vol. 6, № 1. – P. 98-99.
59. Adachi S., Noguchi Y., Kawaguchi H. Chemical etching of InGaAsP/InP DH wafer // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 5. – P. 1053-1061.
60. Huo D.T.C., Wynn J.D., Napholtz S.G., Lenzo F.R., Wilt D.P. A novel etch mask process for the etching of (011) oriented facet *v*-grooves in indium phosphide (100) wafers // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 135, № 11. – P. 2850–2856.
61. Huo D.T.C., Wynn J.D., Yan M.F., Wilf D.P. InP etch pit morphologies revealed by novel HCl-based etchants // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, № 6. – P. 1804-1806.
62. Adachi S. Chemical etching of InP and InGaAs/InP // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 3. – P. 609-613.

63. Suzuki Yoshio, Nogychi Voshio, Nagai Harux Lasers based on InGaAsP ($\lambda=1,5$) with etching mirror of resonator // Jap. I. Appe. Phys. – 1984. Pt 1. – Vol. 23, №2. – P. 268-269.
64. Клотыныш Э.Э., Кригере Р.Э., Нейланде А.Р., Пургалис В.Э. Исследование вытравленных каналов на подложках фосфида индия и арсенида галлия // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1985. – № 5. – С. 29-33.
65. Adachi S., Kawaguchi H., Ywane G. InGaAsP/InP planar-stripe lasers with chemically etched mirrors // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 5. – P. 883-886.
66. Adachi S., Oe K Chemical etching characteristics of (001) gallium arsenide // J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130, № 12. – P. 2427-2435.
67. Huo D.T.C., Yan M.F., Wynn J.D., Wilt D.P. Effects of mask imperfection on InP etching profiles // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, №1. – P. 239-242.
68. Srnanek R., Gomati M.El., Novotny J., Pudis D. Chemical revelling of InP-based structures by HBr–H₃PO₄–K₂Cr₂O₇ solution // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol. 179, № 1–2. – P. 320-323.
69. Strehlow W.H. Chemical polishing of II–VI compounds // J. Appl. Phys. – 1969. – Vol. 40, №7. – P. 2928-2932.
70. Комисарчик М.Ш., Прокатор Л.М., Орлов Ю.Ф. Механизм травления селенида кадмия в спиртовом растворе брома // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20, №1. – С. 24-27.
71. Aruchamy A., Bruce J. A., Tanaka S., Wrighton M.S. Characterization of the interface energetics for *n*-type cadmium selenide / nonaqueous electrolyte junctions // J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130, №2. – P. 359-364.
72. Gaugash P., Milnes A.G. Etching of cadmium telluride // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128, №4. – P. 924-926.
73. Hage-Ali M., Stuck R., Saxena A.N., Siffert P. Studies of CdTe surfaces with secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering and ellipsometry // Appl. Phys. – 1979. – Vol. 19, №1. – P. 25-33.

74. Perillo E., Spadaccini G., Vigilante M. et al. Rutherford backscattering spectrometry of real cadmium telluride surfaces // *Vacuum*. – 1989. – Vol. 39, № 2–4. – P. 125-127.
75. Lincot D., Vedel J. Study of CdTe / aqueous electrolyte interface in the absence of a redox system. Influence of superficial layer and surface states // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1984. – Vol. 175, № 1-2. – P. 207-222.
76. Danaher W.J. Lyons L.E., Marychurch M., Morris G.C. Chemical etching of crystal and thin film cadmium telluride // *Appl. Surf. Sci.* – 1986. – Vol. 27, №3. – P. 338-354.
77. Haring J.P., Werthen J.G., Bube R.H. et al. Study of cleaved, oxidized etched and heat-treated CdTe surface // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1983. – Vol. A1, №3. – P. 1469-1472.
78. Amirtharai R.M., Pollac F.H. Raman scattering study of the properties and removal of excess tellurium on CdTe surfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 45, № 7. – P. 789-791.
79. Saji M., Kondou N. Surface analysis of cadmium telluride by Auger electron spectroscopy // *Oyo Butsuri*. – 1985. – Vol. 54, №8. – P. 835-840.
80. Dharmadasa I.M., McLean A.B., Patterson M.H., Williams R.H. Schottky barriers and interface reactions on chemically etched *n*-CdTe single crystals // *Semicond. Sci. Technol.* – 1987. – Vol. 10, №2. – P. 404-412.
81. Daudin B., Brun-Le Cunff D., Tatarenko S.. Stoichiometry determination of the Te-rich (100) CdTe and (100) ZnTe surfaces // *Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 352–354. – P. 99-104.
82. Feldman R.D., Opila R.L., Bridenbaugh P.M. Auger electron spectroscopic study of the etching of cadmium telluride and cadmium manganese telluride // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1985. – Vol. A3, № 3. – P. 1988-1991.
83. Ponpon J.P., Saraphy M., Butting E., Siffert P. Measurement of barriers height on the etched *p*-type CdTe // *Physica Status Solidi*. – 1980. – Vol. A59, № 1. – P. 259-262.

84. Ponpon J.P. On the properties of real cadmium telluride surfaces // Appl. Phys. – 1982. – Vol. A27, № 3. – P. 11-17.
85. Kotina I.M., Tukhkonen L.M., Patsekina G.V. et al. Study of CdTe etching process in alcoholic solutions of bromine. // Semicond. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 13. – P. 890-894.
86. Bätzner P.L., Wendt R., Romeo A. et al. A study of the back contacts on CdTe/CdS solar cells // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 463-467.
87. Sobiesierski Z., Dharmadasa I.M., Williams R.H. Correlation of photoluminescence measurements with the composition and electronic properties of chemically etched CdTe surfaces // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 53, № 26. – P. 2623-2625.
88. Полирующий травитель для теллурсодержащих полупроводников: Пат. Японии № 5946095, МКИ Н 01 L 21/306 / Фуджицу ЛТД. – Оpubл. в "Jpn Kokai Tokkyo Koho". – 1984. – № 56.
89. Способ химической резки теллурсодержащих материалов: А.с. СССР № 1375138, Н 01 L 21/302 / Кравецкий М.Ю., Сава А.А., Фомин А.В. и др.
90. Инденбаум Г.В., Бароненкова Р.П., Бойных Н.М. Травление дислокаций в монокристаллах CdTe // Физика и химия обработки материалов. – 1971. – № 2. – С. 91-96.
91. Сава А.А., Томашик В.Н., Фомин А.В. и др. Химическое растворение теллурида кадмия в растворах системы $\text{Br}_2\text{-HBr}_2$ // Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1997-2001.
92. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. Химическое травление теллурида кадмия растворами брома в бромистоводородной кислоте // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 4. – С. 923-925.
93. Томашик В.Н., Сава А.А. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 324-328.

94. Томашик В.Н., Сава А.А. Растворение CdTe в растворах HBr–HNO₃–H₂O // Укр. хим. журнал. – 1992. – Т. 58, № 3. – С. 233-236.
95. Martrou D., Magnea N. Equilibrium shape of steps and islands on polar CdTe (001) surface: application to the preparation of self organized templates for growth of nanostructures // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 367. – P. 48-57.
96. Zerrai A., Cherkaoui K., Marrakchi G. et al. Influence of deep levels on CdZnTe nuclear detectors // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 197. – P. 646-649.
97. Trivedi S.B., Wiedemeier H. Modified Bridgman growth and etching of Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te crystals // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, № 12. – P. 3199-3201.
98. Stahle C.M., Palmer D., Bartlett L.M. et al. CdZnTe detectors for γ -ray Burst Arc Second Imaging and Spectroscopy (BASIS) // Nucl. Instr. Methods in Phys. Research. – 1996. – Vol. A380. – P. 486-489.
99. Szeles Cs., Shan Y.Y., Lynn K.G., Eissler E.E. Deep electronic levels in high-pressure Bridgman Cd_{1-x}Zn_xTe // Nucl. Instr. Methods in Phys. Research. – 1996. – Vol. A380. – P. 148-152.
100. Zhu J., Chu J., Zhang X., Cheng J. Study of zinc inclusions/precipitates in CdZnTe crystals // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol. 171. – P. 357-360.
101. Han M.S., Kang T.W., Kim T.W. Structural and electrical properties of the arsenic planar-doped Hg_{1-x}Cd_xTe epilayers grown on p-Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te substrates // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 200. – P. 101-105.
102. Kolesnikov N.N., Kolchin A.A., Alov D.L. et al. Growth and characterization of *p*-type Cd_{1-x}Zn_xTe ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol. 174. – P. 256-262.
103. Rodriguez M.E., Zelaya-Angel O., Perez-Bulno J.J. et al. Influence of Te inclusions and precipitates on the crystalline and thermal properties of CdTe single crystals // J. Cryst. Growth. – 2000. – Vol. 213. – P. 259-266.
104. Scholz K., Stiens H., Mueller-Vogt G. Investigation on the effect of contacts on *p*-type CdTe DLTS-measurements // J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 197. – P. 586-592.

105. Cordes H., Schmid-Fetzer R. The role of interfacial reactions in Pt/CdTe contact formation // *Semicond. Sci. Technol.* – 1994. – Vol 9. – P. 2085-2096.
106. Cordes H., Schmid-Fetzer R. Thermochemically stable metal contacts on CdTe: tungsten, molybdenum and tantalum // *Z. Metallkd.* – 1995. – Vol. 86, № 5. – P. 304-312.
107. Cordes H., Schmid-Fetzer R. Electrical properties and contact metallurgy of elemental (Cu, Ag, Au, Ni) and compound contacts on p -Cd_{0,95}Zn_{0,05}Te // *Semicond. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 10. – P. 77-86.
108. Yoon H., VanScyoc J.M., Goorsky M.S. Investigation of the effects of polishing and etching on the quality of Cd_{1-x}Zn_xTe using spatial mapping techniques // *J. Electron. Mater.* – 1997. – Vol. 26, № 6. – P. 529-533.
109. Han M.S., Kang T.W., Kim T.W. Effect of thermal annealing on the structural and electrical properties of HgTe/CdTe superlattices // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 148. – P. 105–110.
110. Wang L., Sang L., Shi W. et al. Electrical properties of contacts on p -type Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te crystal surfaces // *Nucl. Instr. Methods in Phys. Research.* – 2000. – Vol. A448. – P. 581-585.
111. Burger A., Chen H., Chattopadhyay K. et al. Characterization of metal contacts on and surfaces of cadmium zinc telluride // *Nucl. Instr. Methods in Phys. Research.* – 1999. – Vol. A428. – P. 8-13.
112. Ireland P.J. High aspect ratio contacts: A review of the current tungsten plug process // *Thin Solid Films.* – 1997. – Vol. 304. – P. 1-12.
113. Burger A., Chattopadhyay K., Chen H. et al. Defects in CZT crystals and their relationship to gamma-ray detector performance // *Nucl. Instr. Methods in Phys. Research.* - 2000. - Vol. A448. - P. 568-590.
114. Aspnes D.E., Arwin H. Non-destructive analysis of mercury cadmium telluride Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0; 0,2; 0,29; 1,0$) by spectroscopic ellipsometry // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1984. – Vol. A2, № 3. – P. 1309-1322.

115. Neumann E., Dittmar G., Kostka I., Plötner M. Materialschonendes verfahren zur bearbeitung von kadmium–quecksilber–tellurid // Exp. Technik der Physik. – 1984. – Vol. 32, № 2. – P. 121-126.
116. Chang W.H., Lee T. Lau W.M. An X-ray photoelectron spectroscopic study of chemical etching and chemomechanical polishing of HgCdTe // J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 68, № 9. – P. 4816–4819.
117. Talasek R.T., Sillaios A.J. Reaction kinetics of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ // J. Electrochem. Soc. – 1985. – Vol. 132, № 3. – P. 656-659.
118. Fewster P.F., Cole S., Willoughby A.F.W., Brown M. Crystallographic polarity and chemical etching of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52, № 7. – P. 4568-4571.
119. Сава А.А. Взаимодействие теллурида кадмия с азотнокислыми растворами галогеноводородных кислот // Дис. ... канд. хим. наук. Киев.- 1989. 137 с.
120. Панчук О.О. Взаимодействие теллурида кадмия с водными растворами бихромата калия в минеральных кислотах // Дис. ... канд. хим. наук. Киев.- 1990. 105 с.
121. Даниленко С.Г. Розробка травильних композицій та технологічних процесів формування полірованих поверхонь підкладок арсеніду та антимоніду індію для приладів ІЧ-техніки // Дис. ... канд. тех. наук. Київ, 2000.- 198 с.
122. Білевич Є.О. Формування полірованої поверхні монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в травильних композиціях $\text{HNO}_3\text{--HNaI}$ -комплексоутворювач для приладів електронної техніки // Дис. ... канд. тех. наук. Київ, 2002.- 176 с.
123. Запорожский В.П., Лапшинов Б.А. Обработка полупроводниковых материалов. - М.: Высшая школа, 1988. – 184 с.
124. Хрупа В.И., Кладько В.П., Кисловский Е.Н., Фомин А.В. Контроль толщины нарушенного слоя в структурно неоднородных монокристаллах // Заводск. лабор. – 1989. – Т. 55, № 4. – С. 61-64.

125. Бочкин О.И., Брук В.А., Никифорова-Денисова С.Н. Механическая обработка полупроводниковых материалов. - М.: Высшая школа, 1983. – 145 с.
126. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика.–М.: Физматгиз, 1959.–628 с.
127. Перевошиков В.Л., Гусев В.К. Гидродинамические условия полирования пластин кремния // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 6. – С. 1238-1242.
128. Бондаренко С.Д., Перевошиков В.А., Гусев В.К. Химическое полирование пластин кремния в условиях повышенной скорости движения травителя // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 7. – С. 1487-1491.
129. Плесков Ю. Ф., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. – М.: Наука, 1986. – 344 с.
130. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
131. Орлова Г.М., Ермолаева Т.П. Кинетические закономерности травления соединений типа A^IVB^{VI} // Журн. прикл. химии. – 1981. – Vol. 54, № 9. – С. 1960-1963.
132. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав - свойство // Заводск. лабор. – 1967. – Т. 53, № 7. – С. 840-847.
133. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976. – 390 с.
134. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных смесей // Заводск. лабор. – 1978, № 5. – С. 45-56.
135. Новик Ф.С. Математическое планирование эксперимента в материаловедении. – М.: Изд. МИСиС., 1979. – 74 с.
136. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем. – М.: Металлургия, 1985.–256 с.
137. Никифорова-Денисова С.Н. Механическая и химическая обработка. – М.: Высшая школа, 1989. – 96 с.

138. Дунин - Барковский И.В., Карташова А.Н. Измерения и анализ шероховатости, волнистости и некруглости поверхности. – М.: Машиностроение, 1978. – 232 с.
139. Луфт Б.Д., Перевоищikov В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. – М: Радио и связь, 1982. – 136 с.
140. Томашик В.Н., Сава А.А.. Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // Заводск. лабор. – 1987. – Т. 53, № 7. – С.65.
141. Изидинов С.О., Петрин А.И., Блохина А.П. Особенности растворения кремния в условиях травления структур с *p-n*-переходами. // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 2. – С. 274-280.
142. Блохина А.П., Изидинов С.О. Кинетика восстановления HNO_3 на кремнии в смеси 0,1 М HF – HNO_3 // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 34-39.
143. Томашик В.Н., Кусяк Н.В., Томашик З.Ф. Химическое травление нелегированного и легированного арсенида индия в растворах системы $\text{HNO}_3\text{--HBr--ДМФА}$ // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 2001. – Вып.36, – С.112-117.
144. Tomashik Z.F., Danylenko S.G., Tomashik V.N.. Dissolution of indium arsenide in nitric solutions of the hydrobromic acid // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 1999. – Vol. 2, № 1. – P.80-83.
145. Томашик В.М., Томашик З.Ф., Кусяк Н.В. Хімічне травлення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{--HBr--етилєнглїколь}$ // Фїзика і хїмія твердого тіла. – 2001. – Т.2, №4. – С.631-636.
146. Томашик З.Ф., Кусяк Н.В., Томашик В.Н. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ // Неорган. материалы. – 2002. – Т.38, №5. – С. 535–538.
147. Томашик З.Ф., Кусяк Н.В., Томашик В.Н., Даниленко С.Г. Химическое травление арсенида индия растворами системы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--HBr}$ – щавлевая

- кислота // Конденсир. среды и межфазные границы. – 2001. – Т.3, №1. – С. 14-17.
148. Tomashik Z.F., Kusiak N.V., Tomashik V.N., Danylenko S.G. Polishing of InSb in $K_2Cr_2O_7$ - HBr – HCl (oxalic acid) solutions // Proceeding of SPIE. – 2001. – Vol. 4355. – P. 294-298.
 149. Кусяк Н.В., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Даниленко С.Г. Растворение арсенида и антимонида индия в системе $K_2Cr_2O_7$ -HBr-HCl-H₂O // Укр. хим. журнал. – 2002. – Т.68, №1. – С.11-14.
 150. Кировская И.А. Физико–химические свойства поверхности соединений InB^V // Неорган. материалы. – 1999. – Т. 35, № 5. – С. 535-540.
 151. Загальна та неорганічна хімія /О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.Г. Иванов/. – К.: Пед. преса, 2000. – 784 с.
 152. Справочник химика /Б.Д.Никольский, Б.Н.Долгов, Ю.С. Залькинд, Ю.В.Марачевский, Б.Н. Птицин/. – Л., М.: Изд-во хим. лит-ры, 1951. – 3т.
 153. Томашик З.Ф., Даниленко С.Г., Томашик В.Н., Кусяк Н.В. Взаимодействие арсенида и антимонида индия с водными растворами азотной кислоты // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 153-156.
 154. Kadhim N.F., Laure S.H., Mukherjee D. Chemical etching of group III-V semiconductors. // J. Chem. Educ. – 1998. – Vol. 75, №7. – P. 840-843.
 155. Ema T., Yamaguchi K., Wakasa Y. et al. Compensation effect between differential activation enthalpy and entropy in subtilisin-catalyzed kinetic resolutions of secondary alcohols // Chem. Lett. – 2000. – № 7. – P.782-783.